

明細書

高強度高韌性マグネシウム合金及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高強度高韌性マグネシウム合金及びその製造方法に関し、より詳細には特定の希土類元素を特定割合で含有することにより高強度高韌性を達成した高強度高韌性マグネシウム合金及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] マグネシウム合金は、そのリサイクル性とあいまって、携帯電話やノート型パソコンの筐体あるいは自動車用部品として急速に普及し始めている。

これらの用途に使用するためにはマグネシウム合金に高強度と高韌性が要求される。高強度高韌性マグネシウム合金の製造のために従来から材料面及び製法面から種々検討されている。

製法面では、ナノ結晶化の促進のために、急冷凝固粉末冶金(RS-P/M)法が開発され、鋳造材の約2倍の400MPa程度の強度のマグネシウム合金が得られるようになった。

[0003] マグネシウム合金として、Mg-Al系、Mg-Al-Zn系、Mg-Th-Zn系、Mg-Th-Zn-Zr系、Mg-Zn-Zr系、Mg-Zn-Zr-RE(希土類元素)系等の成分系の合金が知られている。これらの組成を有するマグネシウム合金を鋳造法で製造しても十分な強度が得られない。前記組成を有するマグネシウム合金を前記RS-P/M法で製造すると鋳造法で製造する場合より高強度にはなるが依然として強度が不十分であったり、強度が十分でも韌性(延性)が不十分で、高強度及び高韌性を要求される用途には使用し難いという欠点があった。

これらの高強度及び高韌性を有するマグネシウム合金として、Mg-Zn-RE(希土類元素)系合金が提案されている(例えば特許文献1、2及び3)。

[0004] また、液体急冷法によって作製されたMg-1原子%Zn-2原子%Y合金、Mg-1原子%Zn-3原子%Y合金が特許文献4に開示されている。この合金は、急冷によって結晶粒を微細化することで高強度化を達成している。

[0005] また、Mg—1原子%Zn—2原子%Y合金の鋳造物を押出し比4、温度420°Cで押出し、ECAE加工を16回行ったマグネシウム合金が非特許文献1に開示されている。このマグネシウム合金は、急冷によって結晶粒を微細化することで高強度化を達成する特許文献4に開示された発明の思想の延長にあるものである。そのため、ECAE加工を16回行うことで結晶粒の微細化を目指している。

[0006] 特許文献1:特許3238516号公報(図1)

特許文献2:特許2807374号公報

特許文献3:特開2002-256370号公報(特許請求の範囲、実施例)

特許文献4:WO02/066696(PCT/JP01/00533)

非特許文献1:Material Transactions, Vol.44, No.4(2003)463—467頁

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、従来のMg—Zn—RE系合金では、例えばアモルファス状の合金材料を熱処理し、微細結晶化して高強度のマグネシウム合金を得ている。そして前記アモルファス状の合金材料を得るためにには相当量の亜鉛と希土類元素が必要であるという先入観があり、亜鉛と希土類元素を比較的多量に含有するマグネシウム合金が使用されている。

[0008] 特許文献1及び2では高強度及び高韌性が得られたと記載されているが、実際に強度及び韌性ともに実用に供するレベルに達している合金は殆ど無い。更に現在ではマグネシウム合金の用途が拡大して、従来の強度及び韌性では不十分で、より以上の強度及び韌性を有するマグネシウム合金が要請されている。

[0009] また、非特許文献1では、押出し比4で押出した後、16回のECAE加工を行っているため、製造コストが増大するという欠点がある。また、16回のECAE加工を行うという手間隙をかけて総歪量を16以上も加えても、降伏強度が200MPa台に留まっており、強度が不十分である。

[0010] 本発明は上記のような事情を考慮してなされたものであり、その目的は、マグネシウム合金の拡大した用途に対して強度及び韌性ともに実用に供するレベルにある高強度高韌性マグネシウム合金及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0011] 上記課題を解決するため、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Yをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすことを特徴とする。
- (1) $0.5 \leq a < 5.0$
(2) $0.5 < b < 5.0$
(3) $2/3a - 5/6 \leq b$
- [0012] また、前記高強度高韌性マグネシウム合金は、hcp構造マグネシウム相を有し、マグネシウム合金鑄造物に塑性加工を行った塑性加工物であることが好ましい。
- [0013] 本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Yをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすマグネシウム合金鑄造物を作り、前記マグネシウム合金鑄造物に塑性加工を行った後の塑性加工物は、常温においてhcp構造マグネシウム相及び長周期積層構造相を有することを特徴とする。
- (1) $0.5 \leq a < 5.0$
(2) $0.5 < b < 5.0$
(3) $2/3a - 5/6 \leq b$
- [0014] 本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Yをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすマグネシウム合金鑄造物を作り、前記マグネシウム合金鑄造物に塑性加工を行って塑性加工物を作り、前記塑性加工物に熱処理を行った後の塑性加工物は、常温においてhcp構造マグネシウム相及び長周期積層構造相を有することを特徴とする。
- (1) $0.5 \leq a < 5.0$
(2) $0.5 < b < 5.0$
(3) $2/3a - 5/6 \leq b$
- [0015] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金において、前記hcp構造マグネシウム相の平均粒径は $2 \mu m$ 以上であることが好ましい。また、前記長周期積層構造相の平均粒径は $0.2 \mu m$ 以上であり、前記長周期積層構造相の結晶粒内には複

数のランダム粒界が存在し、前記ランダム粒界で規定される結晶粒の平均粒径は0.05 μ m以上であることが好ましい。

また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金において、前記hcp構造マグネシウム相の転位密度に比べて前記長周期積層構造相の転位密度が少なくとも1桁小さいことが好ましい。

[0016] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金において、前記長周期積層構造相の結晶粒の体積分率が5%以上であることが好ましい。

また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金において、前記塑性加工物はMgと希土類元素の化合物、MgとZnの化合物、Znと希土類元素の化合物及びMgとZnと希土類元素の化合物からなる析出物群から選択される少なくとも1種類の析出物を有していることも可能である。

[0017] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金において、前記少なくとも1種類の析出物の合計体積分率は0%超40%以下であることも可能である。

また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金において、前記塑性加工は、圧延、押し出し、ECAE、引抜加工、鍛造、プレス、転造、曲げ、FSW加工及びこれらの繰り返し加工のうち少なくとも一つを行うものであることが好ましい。

[0018] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金において、前記塑性加工を行った際の総歪量は15以下であることが好ましい。

また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金において、前記塑性加工を行った際の総歪量は10以下であることが好ましい。

[0019] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金において、前記MgにYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことも可能である。

$$(4) 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) 0.2 \leq b + c \leq 6.0$$

[0020] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金において、前記MgにLa、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすこと、又は(5)及び(6)を満たすことも可

能である。

- (4) $0 \leq c < 2.0$
- (5) $0.2 \leq b+c \leq 6.0$
- (6) $c/b \leq 1.5$

[0021] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金において、前記MgにYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、La、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でd原子%含有し、c及びdは下記式(4)～(6)を満たすこと、又は(6)及び(7)を満たすことも可能である。

- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $0 \leq d < 2.0$
- (6) $0.2 \leq b+c+d \leq 6.0$
- (7) $d/b \leq 1.5$

[0022] 本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Yをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすことを特徴とする。

- (1) $0.25 \leq a \leq 5.0$
- (2) $0.5 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a \leq b$

また、前記高強度高韌性マグネシウム合金は、hcp構造マグネシウム相を有し、マグネシウム合金鑄造物を切削した後に塑性加工を行った塑性加工物であることが好ましい。

[0023] 本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Yをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすマグネシウム合金鑄造物を作り、前記マグネシウム合金鑄造物を切削することによってチップ形状の鑄造物を作り、前記鑄造物を塑性加工により固化した塑性加工物は、常温においてhcp構造マグネシウム相及び長周期積層構造相を有することを特徴とする。

- (1) $0.25 \leq a \leq 5.0$
- (2) $0.5 \leq b \leq 5.0$

(3) $0.5a \leq b$

[0024] 本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Yをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすマグネシウム合金鋳造物を作り、前記マグネシウム合金鋳造物を切削することによってチップ形状の鋳造物を作り、前記鋳造物を塑性加工により固化した塑性加工物を作り、前記塑性加工物に熱処理を行った後の塑性加工物は、常温においてhcp構造マグネシウム相及び長周期積層構造相を有することを特徴とする。

(1) $0.25 \leq a \leq 5.0$

(2) $0.5 \leq b \leq 5.0$

(3) $0.5a \leq b$

[0025] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金において、前記hcp構造マグネシウム相の平均粒径は $0.1 \mu m$ 以上であることが好ましい。チップ固化成形材の結晶粒径は鋳造材より細かい。

また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金において、前記hcp構造マグネシウム相の転位密度に比べて前記長周期積層構造相の転位密度が少なくとも1桁小さいことが好ましい。

[0026] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金において、前記長周期積層構造相の結晶粒の体積分率が5%以上であることが好ましい。

また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金において、前記塑性加工物はMgと希土類元素の化合物、MgとZnの化合物、Znと希土類元素の化合物及びMgとZnと希土類元素の化合物からなる析出物群から選択される少なくとも1種類の析出物を有していることも可能である。

[0027] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金において、前記少なくとも1種類の析出物の合計体積分率は0%超40%以下であることが好ましい。

また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金において、前記塑性加工は、圧延、押し出し、ECAE、引抜加工、鍛造、プレス、転造、曲げ、FSW加工及びこれらの繰り返し加工のうち少なくとも一つを行うものであることが好ましい。

[0028] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金において、前記塑性加工を行

った際の総歪量は15以下であることが好ましい。

また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金において、前記塑性加工を行った際の総歪量は10以下であることがより好ましい。

[0029] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金において、前記MgにYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことも可能である。

$$(4) 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) 0.1 \leq b + c \leq 6.0$$

[0030] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金において、前記MgにLa、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことも可能である。

$$(4) 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) 0.1 \leq b + c \leq 6.0$$

[0031] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金において、前記MgにYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、La、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でd原子%含有し、c及びdは下記式(4)～(6)を満たすことも可能である。

$$(4) 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) 0 \leq d \leq 3.0$$

$$(6) 0.1 \leq b + c + d \leq 6.0$$

[0032] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金において、前記MgにAl、Th、Ca、Si、Mn、Zr、Ti、Hf、Nb、Ag、Sr、Sc、B、C、Sn、Au、Ba、Ge、Bi、Ga、In、Ir、Li、Pd、Sb及びVからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0原子%超2.5原子%以下含有することも可能である。

[0033] 本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法は、Znをa原子%含有し、Yをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすマグネシウム合金鋳造物を作る工程と、

前記マグネシウム合金鋳造物に塑性加工を行うことにより塑性加工物を作る工程と

を具備することを特徴とする。

- (1) $0.5 \leq a < 5.0$
- (2) $0.5 < b < 5.0$
- (3) $2/3a - 5/6 \leq b$

また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法において、前記マグネシウム合金鑄造物はhcp構造マグネシウム相及び長周期積層構造相を有することが好ましい。

[0034] 上記の本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法によれば、マグネシウム合金鑄造物に塑性加工を行うことにより、塑性加工後の塑性加工物の硬さ及び降伏強度を塑性加工前の鑄造物に比べて向上させることができる。

また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法においては、前記マグネシウム合金鑄造物を作る工程と前記塑性加工物を作る工程の間に、前記マグネシウム合金鑄造物に均質化熱処理を施す工程を追加しても良い。この際の熱処理条件は、温度が400°C～550°C、処理時間が1分～1500分であることが好ましい。

また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法においては、前記塑性加工物を作る工程の後に、前記塑性加工物に熱処理を施す工程を追加しても良い。この際の熱処理条件は、温度が150°C～450°C、処理時間が1分～1500分であることが好ましい。

[0035] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法において、前記MgにYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことも可能である。

- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $0.2 \leq b + c \leq 6.0$

[0036] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法において、前記MgにLa、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすこと、又は(5)及び(6)を満たすことも可能である。

(4) $0 \leq c < 2.0$

(5) $0.2 \leq b + c \leq 6.0$

(6) $c/b \leq 1.5$

[0037] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法において、前記MgにYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、La、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でd原子%含有し、c及びdは下記式(4)～(6)を満たすこと、又は(6)及び(7)を満たすことも可能である。

(4) $0 \leq c \leq 3.0$

(5) $0 \leq d < 2.0$

(6) $0.2 \leq b + c + d \leq 6.0$

(7) $d/b \leq 1.5$

[0038] 本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法は、Znをa原子%含有し、Yをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすマグネシウム合金鋳造物を作る工程と、
前記マグネシウム合金を切削することによってチップ形状の切削物を作る工程と、
前記切削物に塑性加工による固化を行うことにより塑性加工物を作る工程と、
を具備することを特徴とする。

(1) $0.25 \leq a \leq 5.0$

(2) $0.5 \leq b \leq 5.0$

(3) $0.5a \leq b$

また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法において、前記マグネシウム合金鋳造物はhcp構造マグネシウム相及び長周期積層構造相を有することが好ましい。

[0039] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法において、前記MgにYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことも可能である。

(4) $0 \leq c \leq 3.0$

(5) $0.1 \leq b + c \leq 6.0$

[0040] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法において、前記MgにLa、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことも可能である。

(4) $0 \leq c \leq 3.0$

(5) $0.1 \leq b + c \leq 6.0$

[0041] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法において、前記MgにYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、La、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でd原子%含有し、c及びdは下記式(4)～(6)を満たすことも可能である。

(4) $0 \leq c \leq 3.0$

(5) $0 \leq d \leq 3.0$

(6) $0.1 \leq b + c + d \leq 6.0$

[0042] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法において、前記MgにAl、Th、Ca、Si、Mn、Zr、Ti、Hf、Nb、Ag、Sr、Sc、B、C、Sn、Au、Ba、Ge、Bi、Ga、In、Ir、Li、Pd、Sb及びVからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0原子%超2.5原子%以下含有することも可能である。

[0043] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法において、前記塑性加工は、圧延、押出し、ECAE、引抜加工、鍛造、プレス、転造、曲げ、FSW加工及びこれらの繰り返し加工のうち少なくとも一つを行うものであることが好ましい。つまり、前記塑性加工は、圧延、押出し、ECAE、引抜加工、鍛造、プレス、転造、曲げ、FSW加工のうち単独でも組み合わせでも可能である。

[0044] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法において、前記塑性加工を行う際の総歪量は15以下であることが好ましく、また、より好ましい総歪量は10以下である。また、前記塑性加工を行う際の1回あたりの歪量は0.002以上4.6以下であることが好ましい。

[0045] 尚、総歪量とは、焼鈍などの熱処理によってキャンセルされない総歪量を意味す

る。つまり、製造工程の途中で熱処理を行ってキャンセルされた歪については総歪量にカウントされない。

[0046] 但し、チップ形状の切削物を作る工程を行う高強度高韌性マグネシウム合金の場合は、最終的に固化成形に供するものを作った後に塑性加工を行った際の総歪量を意味する。つまり、最終的に固化成形に供するものを作るまでの歪量については総歪量にカウントされない。前記最終的に固化成形に供するものとは、チップ材の接合性が悪く、引張強度が200MPa以下のものを指す。また、チップ材の固化成形は、押出、圧延、鍛造、プレス、ECAEなどを用いたものである。固化成形後には、圧延、押出、ECAE、引き抜き、鍛造、プレス、転造、曲げ、FSWなどを適用しても良い。また、最終的な固化成形前に、チップ材をボールミル、繰り返し鍛造、スタンピングミル、など種々の塑性加工を加えることもできる。

[0047] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法において、前記塑性加工物を作る工程の後に、前記塑性加工物に熱処理を行う工程をさらに具備することも可能である。これにより、熱処理後の塑性加工物の硬さ及び降伏強度を熱処理前に比べてさらに向上させることができる。

[0048] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法において、前記熱処理の条件は、200°C以上500°C未満で10分以上24時間未満であることが好ましい。

[0049] また、本発明に係る高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法において、前記塑性加工を行った後のマグネシウム合金におけるhcp構造マグネシウム相の転移密度は長周期積層構造相の転位密度に比べて1桁以上大きいことが好ましい。

発明の効果

[0050] 以上説明したように本発明によれば、マグネシウム合金の拡大した用途に対して強度及び韌性ともに実用に供するレベルにある高強度高韌性マグネシウム合金及びその製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0051] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

本発明者は、基本に立ち返り、2元マグネシウム合金から始めて合金の強度及び韌

性を検討し、更にその検討を多元マグネシウム合金まで拡大した。その結果、強度及び韌性とも高いレベルで有するマグネシウム合金はMg—Zn—Y系であり、更に従来技術とは異なり亜鉛の含有量が5.0原子%以下でYの含有量が5.0原子%以下という低含有量において従来にない高強度及び高韌性が得られることを見出した。

- [0052] 長周期積層構造相が形成される鋳造合金は、塑性加工後あるいは塑性加工後に熱処理を施すことによって、高強度・高延性・高韌性のマグネシウム合金が得られることが分かった。また、長周期積層構造が形成されて、塑性加工後あるいは塑性加工熱処理後に高強度・高延性・高韌性が得られる合金組成を見出した。
- [0053] また、長周期積層構造が形成される鋳造合金を切削することによってチップ形状の鋳造物を作り、この鋳造物に塑性加工を行い、あるいは塑性加工後に熱処理を施すことによって、チップ形状に切削する工程を行わない場合に比べて、より高強度・高延性・高韌性のマグネシウム合金が得られることが分かった。また、長周期積層構造が形成されて、チップ形状に切削し、塑性加工後あるいは塑性加工熱処理後に高強度・高延性・高韌性が得られる合金組成を見出した。
- [0054] 長周期積層構造相を有する金属を塑性加工することによって長周期積層構造相の少なくとも一部を湾曲又は屈曲させることができる。それにより高強度・高延性・高韌性の金属が得られることを見出した。
- [0055] また、湾曲又は屈曲した長周期積層構造相にはランダム粒界が含まれている。このランダム粒界によってマグネシウム合金が高強度化され、高温での粒界すべりが抑制されると考えられ、高温で高強度が得られる。
- [0056] また、hcp構造マグネシウム相に高密度の転位を含むことによりマグネシウム合金が高強度化され、長周期積層構造相の転位密度が低いことによりマグネシウム合金の延性の向上と高強度化が実現されると考えられる。前記長周期積層構造相の転位密度は前記hcp構造マグネシウム相の転位密度に比べて少なくとも1桁小さいことが好ましい。
- [0057] (実施の形態1)
本発明の実施の形態1によるマグネシウム合金は、基本的にMg、Zn及びYを含む3元以上の合金である。

[0058] 本実施の形態によるMg—Zn—Y合金の組成範囲は図8に示すH—I—C—D—E—Hの線で囲む範囲である。すなわち、亜鉛の含有量をa原子%とし、Yをb原子%とすると、aとbは下記式(1)～(3)を満たすものとなる。

- (1) $0.5 \leq a < 5.0$
- (2) $0.5 < b < 5.0$
- (3) $2/3a - 5/6 \leq b$

[0059] また、本実施の形態によるMg—Zn—Y合金の組成範囲は、好ましくは図8に示すF—G—C—D—E—Fの線で囲む範囲である。すなわち、亜鉛の含有量をa原子%とし、Yをb原子%とすると、aとbは下記式(1)～(4)を満たすものとなる。

- (1) $0.5 \leq a < 5.0$
- (2) $0.5 < b < 5.0$
- (3) $2/3a - 5/6 \leq b$
- (4) $0.75 \leq b$

[0060] また、本実施の形態によるより好ましいMg—Zn—Y合金の組成範囲は、図8に示すA—B—C—D—E—Aの線で囲む範囲である。すなわち、亜鉛の含有量をa原子%とし、Yをb原子%とすると、aとbは下記式(1)～(3)を満たすものとなる。

- (1) $0.5 \leq a \leq 5.0$
- (2) $1.0 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a \leq b$

[0061] 亜鉛の含有量が5原子%以上であると、特に韌性(又は延性)が低下する傾向があるからである。またYの含有量が合計で5原子%以上であると、特に韌性(又は延性)が低下する傾向があるからである。

[0062] また亜鉛の含有量が0.5原子%未満、又はYの含有量が1.0原子%未満であると強度及び韌性の少なくともいずれかが不十分になる。従って、亜鉛の含有量の下限を0.5原子%とし、Yの含有量の下限を1.0原子%とする。

[0063] 強度及び韌性の増大は亜鉛が0.5～1.5原子%において顕著になる。亜鉛含有量が0.5原子%付近において希土類元素含有量が少なくなると強度が低下する傾向があるが、その範囲の場合でも従来よりも高強度及び高韌性を示す。従って、本実

施の形態のマグネシウム合金における亜鉛の含有量の範囲は最も広くて0.5原子%以上5.0原子%以下である。

[0064] 本実施の形態のMg—Zn—Y系マグネシウム合金では、前述した範囲の含有量を有する亜鉛と希土類元素以外の成分がマグネシウムとなるが、合金特性に影響を与えない程度の不純物を含有しても良い。

[0065] (実施の形態2)

本発明の実施の形態2によるマグネシウム合金は、基本的にMg、Zn及びYを含む4元以上の合金であり、第4元素は、Yb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される1又は2以上の元素である。

[0066] 本実施の形態によるマグネシウム合金の組成範囲は、Znの含有量をa原子%とし、Yの含有量をb原子%とし、1又は2以上の第4元素の合計含有量をc原子%とすると、a、b及びcは下記式(1)～(5)を満たすものとなる。

- (1) $0.5 \leq a < 5.0$
- (2) $0.5 < b < 5.0$
- (3) $2/3a - 5/6 \leq b$
- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $0.2 \leq b + c \leq 6.0$

[0067] また、本実施の形態による好ましいマグネシウム合金の組成範囲は、Znの含有量をa原子%とし、Yの含有量をb原子%とし、1又は2以上の第4元素の合計含有量をc原子%とすると、a、b及びcは下記式(1)～(6)を満たすものとなる。

- (1) $0.5 \leq a < 5.0$
- (2) $0.5 < b < 5.0$
- (3) $2/3a - 5/6 \leq b$
- (4) $0.75 \leq b$
- (5) $0 \leq c \leq 3.0$
- (6) $0.2 \leq b + c \leq 6.0$

[0068] また、本実施の形態によるより好ましいマグネシウム合金の組成範囲は、Znの含有量をa原子%とし、Yの含有量をb原子%とし、1又は2以上の第4元素の合計含有量

をc原子%とすると、a、b及びcは下記式(1)～(5)を満たすものとなる。

- (1) $0.5 \leq a \leq 5.0$
- (2) $1.0 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a \leq b$
- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $0.2 \leq b + c \leq 6.0$

[0069] 亜鉛の含有量を5原子%以下とする理由、Yの含有量を5原子%以下とする理由、亜鉛の含有量が0.5原子%以上とする理由、Yの含有量を1.0原子%以上とする理由は、実施の形態1と同様である。また、第4元素の含有量の上限を3.0原子%とした理由は、第4元素の固溶限が低いからである。また、第4元素を含有させる理由は、結晶粒を微細化させる効果があること、金属間化合物を析出させる効果があることによる。

[0070] 本実施の形態のMg—Zn—Y系マグネシウム合金においても、合金特性に影響を与えない程度の不純物を含有しても良い。

[0071] (実施の形態3)

本発明の実施の形態3によるマグネシウム合金は、基本的にMg、Zn及びYを含む4元以上の合金であり、第4元素は、La、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される1又は2以上の元素である。尚、Mm(ミッショメタル)とは、Ce及びLaを主成分とする複数の希土類元素の混合物又は合金であり、鉱石から有用な希土類元素であるSmやNdなどを精錬除去した後の残渣であり、その組成は精錬前の鉱石の組成に依存するものである。

[0072] 本実施の形態によるマグネシウム合金の組成範囲は、Znの含有量をa原子%とし、Yの含有量をb原子%とし、1又は2以上の第4元素の含有量を合計でc原子%とすると、a、b及びcは下記式(1)～(5)を満たすもの、又は(1)～(3)、(5)及び(6)を満たすものとなる。

- (1) $0.5 \leq a < 5.0$
- (2) $0.5 < b < 5.0$
- (3) $2/3a - 5/6 \leq b$

(4) $0 \leq c < 2.0$

(5) $0.2 \leq b + c \leq 6.0$

(6) $c/b \leq 1.5$

[0073] また、本実施の形態による好ましいマグネシウム合金の組成範囲は、Znの含有量をa原子%とし、Yの含有量をb原子%とし、1又は2以上の第4元素の含有量を合計でc原子%とすると、a、b及びcは下記式(1)～(6)を満たすもの、又は(1)～(4)、(6)及び(7)を満たすものとなる。

(1) $0.5 \leq a < 5.0$

(2) $0.5 < b < 5.0$

(3) $2/3a - 5/6 \leq b$

(4) $0.75 \leq b$

(5) $0 \leq c < 2.0$

(6) $0.2 \leq b + c \leq 6.0$

(7) $c/b \leq 1.5$

[0074] 本実施の形態によるより好ましいマグネシウム合金の組成範囲は、Znの含有量をa原子%とし、Yの含有量をb原子%とし、1又は2以上の第4元素の含有量を合計でc原子%とすると、a、b及びcは下記式(1)～(5)を満たすもの、又は(1)～(3)、(5)及び(6)を満たすものとなる。

(1) $0.5 \leq a \leq 5.0$

(2) $1.0 \leq b \leq 5.0$

(3) $0.5a \leq b$

(4) $0 \leq c < 2.0$

(5) $0.2 \leq b + c \leq 6.0$

(6) $c/b \leq 1.5$

[0075] 上記式(6)とする理由は、1.5倍より大きくすると長周期積層構造相の形成の効果が薄れるためであり、マグネシウム合金の重さが重くなってしまうからである。

[0076] 亜鉛の含有量を5原子%以下とする理由、1又は2以上の希土類元素の含有量が合計で5原子%以下とする理由、亜鉛の含有量が0.5原子%以上とする理由、希土

類元素の含有量が合計で1.0原子%以上とする理由は、実施の形態1と同様である。また、第4元素の含有量の上限を2.0原子%とした主な理由は、第4元素の固溶限が殆ど無いからである。また、第4元素を含有させる理由は、結晶粒を微細化させる効果があること、金属間化合物を析出させる効果があることによる。

[0077] 本実施の形態のMg—Zn—Y系マグネシウム合金においても、合金特性に影響を与えない程度の不純物を含有しても良い。

[0078] (実施の形態4)

本発明の実施の形態4によるマグネシウム合金は、基本的にMg、Zn及びYを含む5元以上の合金であり、第4元素は、Yb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される1又は2以上の元素であり、第5元素は、La、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される1又は2以上の元素である。

[0079] 本実施の形態によるマグネシウム合金の組成範囲は、Znの含有量をa原子%とし、Yの含有量をb原子%とし、1又は2以上の第4元素の含有量を合計でc原子%とし、1又は2以上の第5元素の含有量を合計でd原子%とすると、a、b、c及びdは下記式(1)～(6)を満たすもの、又は(1)～(3)、(6)及び(7)を満たすものとなる。

- (1) $0.5 \leq a < 5.0$
- (2) $0.5 < b < 5.0$
- (3) $2/3a - 5/6 \leq b$
- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $0 \leq d < 2.0$
- (6) $0.2 \leq b + c + d \leq 6.0$
- (7) $d/b \leq 1.5$

[0080] また、本実施の形態による好ましいマグネシウム合金の組成範囲は、Znの含有量をa原子%とし、Yの含有量をb原子%とし、1又は2以上の第4元素の含有量を合計でc原子%とし、1又は2以上の第5元素の含有量を合計でd原子%とすると、a、b、c及びdは下記式(1)～(7)を満たすもの、又は(1)～(3)、(7)及び(8)を満たすものとなる。

- (1) $0.5 \leq a < 5.0$

- (2) $0.5 < b < 5.0$
- (3) $2/3a - 5/6 \leq b$
- (4) $0.75 \leq b$
- (5) $0 \leq c \leq 3.0$
- (6) $0 \leq d < 2.0$
- (7) $0.2 \leq b + c + d \leq 6.0$
- (8) $d/b \leq 1.5$

[0081] また、本実施の形態によるより好ましいマグネシウム合金の組成範囲は、Znの含有量をa原子%とし、Yの含有量をb原子%とし、1又は2以上の第4元素の含有量を合計でc原子%とし、1又は2以上の第5元素の含有量を合計でd原子%とすると、a、b、c及びdは下記式(1)～(6)を満たすもの、又は(1)～(3)、(6)及び(7)を満たすものとなる。

- (1) $0.5 \leq a \leq 5.0$
- (2) $1.0 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a \leq b$
- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $0 \leq d < 2.0$
- (6) $0.2 \leq b + c + d \leq 6.0$
- (7) $d/b \leq 1.5$

[0082] 上記式(7)とする理由は、1.5倍より大きくなると長周期積層構造相の形成の効果が薄れるためであり、マグネシウム合金の重さが重くなってしまうからである。

[0083] Zn、Y、第4元素及び第5元素の合計含有量を6.0原子%以下とする理由は、6%を超えると重くなり、原料コストが高くなり、さらに韌性が低下するからである。Znの含有量を0.5原子%以上、Y、第4元素及び第5元素の合計含有量を1.0原子%以上とする理由は、より低濃度とすると強度が不十分となるからである。また、第4元素、第5元素を含有させる理由は、結晶粒を微細化させる効果があること、金属間化合物を析出させる効果があることによる。

[0084] 本実施の形態のMg—Zn—Y系マグネシウム合金においても、合金特性に影響を与

えない程度の不純物を含有しても良い。

[0085] (実施の形態5)

本発明の実施の形態5によるマグネシウム合金としては、実施の形態1～4の組成にMeを加えたマグネシウム合金が挙げられる。但し、MeはAl、Th、Ca、Si、Mn、Zr、Ti、Hf、Nb、Ag、Sr、Sc、B、C、Sn、Au、Ba、Ge、Bi、Ga、In、Ir、Li、Pd、Sb及びVからなる群から選択される少なくとも1種の元素である。このMeの含有量は0原子%超2.5原子%以下とする。Meを添加すると、高強度高韌性を維持したまま、他の性質を改善することができる。例えば、耐食性や結晶粒微細化などに効果がある。

[0086] (実施の形態6)

本発明の実施の形態6によるマグネシウム合金の製造方法について説明する。

実施の形態1～5のいずれかの組成からなるマグネシウム合金を溶解して鋳造し、マグネシウム合金鋳造物を作る。鋳造時の冷却速度は1000K／秒以下であり、より好ましくは100K／秒以下である。鋳造プロセスとしては、種々のプロセスを用いることが可能であり、例えば、高压鋳造、ロールキャスト、傾斜板鋳造、連続鋳造、チクソモールディング、ダイカストなどを用いることが可能である。また、マグネシウム合金鋳造物を所定形状に切り出したものを用いてもよい。

次いで、マグネシウム合金鋳造物に均質化熱処理を施しても良い。この際の熱処理条件は、温度が400℃～550℃、処理時間が1分～1500分(又は24時間)とすることが好ましい。

[0087] 次に、前記マグネシウム合金鋳造物に塑性加工を行う。この塑性加工の方法としては、例えば押出し、ECAE(equal-channel-angular-extrusion)加工法、圧延、引抜加工、鍛造、プレス、転造、曲げ、FSW(friction stir welding;摩擦攪拌溶接)加工、これらの繰り返し加工などを用いる。

押出しによる塑性加工を行う場合は、押出し温度を250℃以上500℃以下とし、押出しによる断面減少率を5%以上とすることが好ましい。

[0088] ECAE加工法は、試料に均一なひずみを導入するためにパス毎に試料長手方向を90°ずつ回転させる方法である。具体的には、断面形状がL字状の成形孔を形成

した成形用ダイの前記成形孔に、成形用材料であるマグネシウム合金鋳造物を強制的に進入させて、特にL状成形孔の90°に曲げられた部分で前記マグネシウム合金鋳造物に応力を加えて強度及び韌性が優れた成形体を得る方法である。ECAEのパス回数としては1ー8パスが好ましい。より好ましくは3ー5パスである。ECAEの加工時の温度は250°C以上500°C以下が好ましい。

- [0089] 圧延による塑性加工を行う場合は、圧延温度を250°C以上500°C以下とし、圧下率を5%以上とすることが好ましい。
- [0090] 引抜加工による塑性加工を行う場合は、引抜加工を行う際の温度が250°C以上500°C以下、前記引抜加工の断面減少率が5%以上であることが好ましい。
鍛造による塑性加工を行う場合は、鍛造加工を行う際の温度が250°C以上500°C以下、前記鍛造加工の加工率が5%以上であることが好ましい。
- [0091] 前記マグネシウム合金鋳造物に行う塑性加工は、1回あたりの歪量が0.002以上4.6以下であって総歪量が15以下であることが好ましい。また、前記塑性加工は、1回あたりの歪量が0.002以上4.6以下であって総歪量が10以下であることがより好ましい。好ましい総歪量を15以下、より好ましい総歪量を10以下にする理由は、総歪量を多くしてもそれに従ってマグネシウム合金の強度が増加するわけではないからであり、また、総歪量を多くすればするほど製造コストが高くなってしまうからである。
- [0092] 尚、ECAE加工の歪量は0.95ー1.15／回であり、例えばECAE加工を16回行った場合の総歪量は $0.95 \times 16 = 15.2$ となり、ECAE加工を8回行った場合の総歪量は $0.95 \times 8 = 7.6$ となる。
また、押出し加工の歪量は、押出し比が2.5の場合が0.92／回であり、押出し比が4の場合が1.39／回であり、押出し比が10の場合が2.30／回であり、押出し比が20の場合が2.995／回であり、押出し比が50の場合が3.91／回であり、押出し比が100の場合が4.61／回であり、押出し比が1000の場合が6.90／回である。
- [0093] 上記のようにマグネシウム合金鋳造物に塑性加工を行った塑性加工物は、常温においてhcp構造マグネシウム相及び長周期積層構造相の結晶組織を有し、この長周期積層構造を持つ結晶粒の体積分率は5%以上(より好ましくは10%以上)となり、前記hcp構造マグネシウム相の平均粒径は $2 \mu m$ 以上であり、前記長周期積層構造

相の平均粒径は0. 2 μ m以上である。この長周期積層構造相の結晶粒内には複数のランダム粒界が存在し、このランダム粒界で規定される結晶粒の平均粒径は0. 05 μ m以上である。ランダム粒界においては転移密度が大きいが、長周期積層構造相におけるランダム粒界以外の部分の転位密度は小さい。従って、hcp構造マグネシウム相の転移密度は、長周期積層構造相におけるランダム粒界以外の部分の転位密度に比べて1桁以上大きい。

- [0094] 前記長周期積層構造相の少なくとも一部は湾曲又は屈曲している。また、前記塑性加工物は、Mgと希土類元素の化合物、MgとZnの化合物、Znと希土類元素の化合物及びMgとZnと希土類元素の化合物からなる析出物群から選択される少なくとも1種類の析出物を有していても良い。前記析出物の合計体積分率は0%超40%以下であることが好ましい。前記塑性加工を行った後の塑性加工物については、塑性加工を行う前の鋳造物に比べてビックカース硬度及び降伏強度がともに上昇する。
- [0095] 前記マグネシウム合金鋳造物に塑性加工を行った後の塑性加工物に熱処理を施しても良い。この熱処理条件は、温度が200°C以上500°C未満、熱処理時間が10分ー1500分(又は24時間)とすることが好ましい。熱処理温度を500°C未満とするのは、500°C以上とすると、塑性加工によって加えられた歪量がキャンセルされてしまうからである。
- [0096] この熱処理を行った後の塑性加工物については、熱処理を行う前の塑性加工物に比べてビックカース硬度及び降伏強度がともに上昇する。また、熱処理後の塑性加工物にも熱処理前と同様に、常温においてhcp構造マグネシウム相及び長周期積層構造相の結晶組織を有し、この長周期積層構造を持つ結晶粒の体積分率は5%以上(より好ましくは10%以上)となり、前記hcp構造マグネシウム相の平均粒径は2 μ m以上であり、前記長周期積層構造相の平均粒径は0. 2 μ m以上である。この長周期積層構造相の結晶粒内には複数のランダム粒界が存在し、このランダム粒界で規定される結晶粒の平均粒径は0. 05 μ m以上である。ランダム粒界においては転移密度が大きいが、長周期積層構造相におけるランダム粒界以外の部分の転位密度は小さい。従って、hcp構造マグネシウム相の転移密度は、長周期積層構造相におけるランダム粒界以外の部分の転位密度に比べて1桁以上大きい。

[0097] 前記長周期積層構造相の少なくとも一部は湾曲又は屈曲している。また、前記塑性加工物は、Mgと希土類元素の化合物、MgとZnの化合物、Znと希土類元素の化合物及びMgとZnと希土類元素の化合物からなる析出物群から選択される少なくとも1種類の析出物を有していても良い。前記析出物の合計体積分率は0%超40%以下であることが好ましい。

[0098] 上記実施の形態1～6によれば、マグネシウム合金の拡大した用途、例えば強度及び韌性共に高性能が要求されるハイテク用合金としての用途に対して、強度及び韌性ともに実用に供するレベルにある高強度高韌性マグネシウム合金及びその製造方法を提供することができる。

[0099] (実施の形態7)

本発明の実施の形態7によるマグネシウム合金は、鋳造物を切削することによって作られた複数の数mm角以下のチップ形状鋳造物に適用するものであり、基本的にMg、Zn及びYを含む3元以上の合金である。

[0100] 本実施の形態によるMg—Zn—Y合金の組成範囲は図9に示すA—B—C—D—Eの線で囲む範囲である。すなわち、亜鉛の含有量をa原子%とし、Yの含有量をb原子%とすると、aとbは下記式(1)～(3)を満たすものとなる。

$$(1) 0.25 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) 0.5 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) 0.5a \leq b$$

[0101] 亜鉛の含有量が5原子%以上であると、特に韌性(又は延性)が低下する傾向があるからである。また、Yの含有量が5原子%以上であると、特に韌性(又は延性)が低下する傾向があるからである。

[0102] また亜鉛の含有量が0.25原子%未満、又はYの含有量が0.5原子%未満であると強度及び韌性の少なくともいずれかが不十分になる。従って、亜鉛の含有量の下限を0.25原子%とし、希土類元素の合計含有量の下限を0.5原子%とする。このように亜鉛の含有量及びYの含有量それぞれの下限を実施の形態1に比べて1/2と低くできるのは、チップ形状鋳造物に適用するからである。

[0103] 強度及び韌性の増大は亜鉛が0.5～1.5原子%において顕著になる。亜鉛含有

量が0.5原子%付近において希土類元素含有量が少なくなると強度が低下する傾向があるが、その範囲の場合でも従来よりも高強度及び高韌性を示す。従って、本実施の形態のマグネシウム合金における亜鉛の含有量の範囲は最も広くて0.25原子%以上5.0原子%以下である。

[0104] 本実施の形態のMg—Zn—RE系マグネシウム合金では、前述した範囲の含有量を有する亜鉛と希土類元素以外の成分がマグネシウムとなるが、合金特性に影響を与えない程度の不純物を含有しても良い。

[0105] (実施の形態8)

本発明の実施の形態8によるマグネシウム合金は、鋳造物を切削することによって作られた複数の数mm角以下のチップ形状鋳造物に適用するものであり、基本的にMg、Zn及びYを含む4元以上の合金であり、第4元素は、Yb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される1又は2以上の元素である。

[0106] 本実施の形態によるマグネシウム合金の組成範囲は、Znの含有量をa原子%とし、Yの含有量をb原子%とし、1又は2以上の第4元素の含有量を合計でc原子%とするとき、a、b及びcは下記式(1)～(5)を満たすものとなる。

$$(1) 0.25 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) 0.5 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) 0.5a \leq b$$

$$(4) 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) 0.1 \leq b + c \leq 6.0$$

[0107] 亜鉛の含有量を5原子%以下とする理由、1又は2以上の希土類元素の含有量が合計で5原子%以下とする理由、亜鉛の含有量が0.25原子%以上とする理由、Yの含有量が0.5原子%以上とする理由は、実施の形態7と同様である。また、第4元素の含有量の上限を3.0原子%とした理由は、第4元素の固溶限が低いからである。また、第4元素を含有させる理由は、結晶粒を微細化させる効果があること、金属間化合物を析出させる効果があることによる。

[0108] 本実施の形態のMg—Zn—RE系マグネシウム合金においても、合金特性に影響を与えない程度の不純物を含有しても良い。

[0109] (実施の形態9)

本発明の実施の形態9によるマグネシウム合金は、鋳造物を切削することによって作られた複数の数mm角以下のチップ形状鋳造物に適用するものであり、基本的にMg、Zn及びYを含む4元又は5元以上の合金であり、第4元素は、La、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される1又は2以上の元素である。

[0110] 本実施の形態によるマグネシウム合金の組成範囲は、Znの含有量をa原子%とし、Yの含有量をb原子%とし、1又は2以上の第4元素の含有量を合計でc原子%とするとき、a、b及びcは下記式(1)～(5)を満たすものとなる。

- (1) $0.25 \leq a \leq 5.0$
- (2) $0.5 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a \leq b$
- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $0.1 \leq b + c \leq 6.0$

[0111] 亜鉛の含有量を5原子%以下とする理由、1又は2以上の希土類元素の含有量が合計で5原子%以下とする理由、亜鉛の含有量を0.25原子%以上とする理由、Yの含有量を0.5原子%以上とする理由は、実施の形態7と同様である。また、第4元素の含有量の上限を2.0原子%とした理由は、第4元素の固溶限が殆ど無いからである。また、第4元素を含有させる理由は、結晶粒を微細化させる効果があること、金属間化合物を析出させる効果があることによる。

[0112] 本実施の形態のMg—Zn—RE系マグネシウム合金においても、合金特性に影響を与えない程度の不純物を含有しても良い。

[0113] (実施の形態10)

本発明の実施の形態10によるマグネシウム合金は、鋳造物を切削することによって作られた複数の数mm角以下のチップ形状鋳造物に適用するものであり、基本的にMg、Zn及びYを含む5元以上の合金であり、第4元素は、Yb、Tb、Sm、Nd及びGdからなる群から選択される1又は2以上の元素であり、第5元素は、La、Ce、Pr、Eu及びMmからなる群から選択される1又は2以上の元素である。

[0114] 本実施の形態によるマグネシウム合金の組成範囲は、Znの含有量をa原子%とし、

Yの含有量をb原子%とし、1又は2以上の第4元素の含有量を合計でc原子%とし、1又は2以上の第5元素の含有量を合計でd原子%とすると、a、b、c及びdは下記式(1)～(6)を満たすものとなる。

- (1) $0.25 \leq a \leq 5.0$
- (2) $0.5 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a \leq b$
- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $0 \leq d \leq 3.0$
- (6) $0.1 \leq b+c+d \leq 6.0$

[0115] Zn、Y、第4元素及び第5元素の合計含有量を6.0原子%未満とする理由、Zn、Y、第4元素及び第5元素の合計含有量を1.0原子%超とする理由は、実施の形態4と同様である。

[0116] 本実施の形態のMg—Zn—RE系マグネシウム合金においても、合金特性に影響を与えない程度の不純物を含有しても良い。

[0117] (実施の形態11)

本発明の実施の形態11によるマグネシウム合金としては、実施の形態7～10の組成にMeを加えたマグネシウム合金が挙げられる。但し、MeはAl、Th、Ca、Si、Mn、Zr、Ti、Hf、Nb、Ag、Sr、Sc、B、C、Sn、Au、Ba、Ge、Bi、Ga、In、Ir、Li、Pd、Sb及びVからなる群から選択される少なくとも1種の元素である。このMeの含有量は0原子%超2.5原子%以下とする。Meを添加すると、高強度高韌性を維持したまま、他の性質を改善することができる。例えば、耐食性や結晶粒微細化などに効果がある。

[0118] (実施の形態12)

本発明の実施の形態12によるマグネシウム合金の製造方法について説明する。実施の形態7～11のいずれかの組成からなるマグネシウム合金を溶解して鋳造し、マグネシウム合金鋳造物を作る。鋳造時の冷却速度は1000K／秒以下であり、より好ましくは100K／秒以下である。このマグネシウム合金鋳造物としては、インゴットから所定形状に切り出したものを用いる。

[0119] 次いで、マグネシウム合金鋳造物に均質化熱処理を施しても良い。この際の熱処理条件は、温度が400°C～550°C、処理時間が1分～1500分(又は24時間)とすることが好ましい。

次いで、このマグネシウム合金鋳造物を切削することによって複数の数mm角以下のチップ形状鋳造物を作製する。

[0120] 次いで、チップ形状鋳造物を圧縮又は塑性加工法的手段を用いて予備成形し、均質化熱処理を施しても良い。この際の熱処理条件は、温度が400°C～550°C、処理時間が1分～1500分(又は24時間)とすることが好ましい。また、前記予備成形した成形物に、150°C～450°Cの温度で1分～1500分(又は24時間)の熱処理を施しても良い。

[0121] チップ形状の鋳造物は例えばチクソーモールドの原料に一般的に用いられている。
尚、チップ形状鋳造物とセラミック粒子とを混合したものを圧縮又は塑性加工法的手段を用いて予備成形し、均質化熱処理を施しても良い。また、チップ形状鋳造物を予備成形する前に、付加的に強歪加工を施しても良い。

[0122] 次に、前記チップ形状鋳造物に塑性加工を行うことにより、チップ形状鋳造物を固化成形する。この塑性加工の方法としては、実施の形態6の場合と同様に種々の方法を用いることができる。尚、このチップ形状鋳造物を固化成形する前に、ボールミルやスタンプミル、高エネルギーボールミルなどのメカニカルアロイング、あるいはバルクメカニカルアロイングなどの繰り返し加工処理を加えても良い。また、固化成形後に、さらに塑性加工やプラスト加工を加えても良い。また、前記マグネシウム合金鋳造物を金属間化合物粒子あるいはセラミック粒子や纖維などと複合化しても良いし、前記切削物をセラミック粒子や纖維などと混合しても良い。

[0123] このように塑性加工を行った塑性加工物は、常温においてhcp構造マグネシウム相及び長周期積層構造相の結晶組織を有する。この長周期積層構造相の少なくとも一部は湾曲又は屈曲している。前記塑性加工を行った後の塑性加工物については、塑性加工を行う前の鋳造物に比べてビッカース硬度及び降伏強度がともに上昇する。

[0124] 前記チップ形状鋳造物に塑性加工を行う際の総歪量は15以下であることが好ましく、また、より好ましい総歪量は10以下である。また、前記塑性加工を行う際の1回あたりの歪量は0.002以上4.6以下であることが好ましい。

尚、ここでいう総歪量とは、焼鈍などの熱処理によってキャンセルされない総歪量であって、チップ形状鋳造物を予備成形した後に塑性加工を行った際の総歪量を意味する。つまり、製造工程の途中で熱処理を行ってキャンセルされた歪については総歪量にカウントされず、また、チップ形状鋳造物を予備成形するまでの歪量については総歪量にカウントされない。

[0125] 前記チップ形状鋳造物に塑性加工を行った後の塑性加工物に熱処理を施しても良い。この熱処理条件は、温度が200°C以上500°C未満、熱処理時間が10分～1500分(又は24時間)とすることが好ましい。熱処理温度を500°C未満とするのは、500°C以上とすると、塑性加工によって加えられた歪量がキャンセルされてしまうからである。

この熱処理を行った後の塑性加工物については、熱処理を行う前の塑性加工物に比べてビックアース硬度及び降伏強度がともに上昇する。また、熱処理後の塑性加工物にも熱処理前と同様に、常温においてhcp構造マグネシウム相及び長周期積層構造相の結晶組織を有する。この長周期積層構造相の少なくとも一部が湾曲又は屈曲している。

[0126] 上記実施の形態12では、鋳造物を切削することによってチップ形状鋳造物を作製することにより、組織が微細化するので、実施の形態6に比べてより高強度・高延性・高韌性の塑性加工物などを作製することが可能となる。また、本実施の形態によるマグネシウム合金は実施の形態1～6によるマグネシウム合金に比べて亜鉛及び希土類元素がより低濃度であっても高強度及び高韌性の特性を得ることができる。

[0127] 上記実施の形態7～12によれば、マグネシウム合金の拡大した用途、例えば強度及び韌性共に高性能が要求されるハイテク用合金としての用途に対して、強度及び韌性ともに実用に供するレベルにある高強度高韌性マグネシウム合金及びその製造方法を提供することができる。

実施例

[0128] 以下、実施例について説明する。

実施例1では、97原子%Mg—1原子%Zn—2原子%Yの3元系マグネシウム合金を用いる。

[0129] 実施例2では、96.5原子%Mg—1原子%Zn—1原子%Y—1.5原子%Gdの4元系マグネシウム合金を用いる。実施例2マグネシウム合金は、長周期積層構造を形成する希土類元素と長周期積層構造を形成しない希土類元素とを複合的に添加したものである。

[0130] 実施例3では、97.5原子%Mg—1原子%Zn—2原子%Y—0.5原子%Laの4元系マグネシウム合金を用いる。

実施例4では、97.5原子%Mg—0.5原子%Zn—1.5原子%Y—0.5原子%Ybの4元系マグネシウム合金を用いる。

実施例3及び4それぞれのマグネシウム合金は、長周期積層構造を形成する希土類元素と長周期積層構造を形成しない希土類元素とを複合的に添加したものである。

[0131] 実施例5では、96.5原子%Mg—1原子%Zn—1.5原子%Y—1原子%Gdの4元系マグネシウム合金を用いる。

実施例6では、96原子%Mg—1原子%Zn—3原子%Yの3元系マグネシウム合金を用いる。

[0132] 比較例1では、97原子%Mg—1原子%Zn—2原子%Laの3元系マグネシウム合金を用いる。

比較例2では、97原子%Mg—1原子%Zn—2原子%Ybの3元系マグネシウム合金を用いる。

[0133] 比較例3では、97原子%Mg—1原子%Zn—2原子%Ceの3元系マグネシウム合金を用いる。

比較例4では、97原子%Mg—1原子%Zn—2原子%Prの3元系マグネシウム合金を用いる。

比較例5では、97原子%Mg—1原子%Zn—2原子%Ndの3元系マグネシウム合金を用いる。

比較例6では、97原子%Mg—1原子%Zn—2原子%Smの3元系マグネシウム合金を用いる。

比較例7では、97原子%Mg—1原子%Zn—2原子%Euの3元系マグネシウム合金を用いる。

比較例8では、97原子%Mg—1原子%Zn—2原子%Tmの3元系マグネシウム合金を用いる。

比較例9では、97原子%Mg—1原子%Zn—2原子%Luの3元系マグネシウム合金を用いる。

[0134] 参考例としては、98原子%Mg—2原子%Yの2元系マグネシウム合金を用いる。

[0135] (鋳造材の組織観察)

まず、Arガス雰囲気中で高周波溶解によって実施例1～6、比較例1～9及び参考例それぞれの組成のインゴットを作製し、これらのインゴットから $\phi 10 \times 60\text{mm}$ の形状に切り出す。この切り出した鋳造材の組織観察をSEM、XRDによって行った。これらの結晶組織の写真を図1～図7に示す。

[0136] 図1には、実施例1及び比較例1、2それぞれの結晶組織の写真が示されている。

図3には、実施例2の結晶組織の写真が示されている。図4には、実施例3、4の結晶組織の写真が示されている。図5には、実施例5の結晶組織の写真が示されている。図6には、比較例3～9の結晶組織の写真が示されている。図7には、参考例の結晶組織の写真が示されている。図10には、実施例6の結晶組織の写真が示されている。

。

[0137] 図1、図3～図5に示すように、実施例1～6のマグネシウム合金には長周期積層構造の結晶組織が形成されている。これに対し、図1、図6及び図7に示すように、比較例1～9及び参考例それぞれのマグネシウム合金は長周期積層構造の結晶組織が形成されていない。

[0138] 実施例1～6及び比較例1～9それぞれの結晶組織から以下のことが確認された。

Mg—Zn—RE3元系鋳造合金では、REがYの場合に長周期積層構造が形成されるのに対し、REがLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Ybの場合は長周期積層構造が形成されない。Gdは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Ybと少し挙動が異なっており、G

dの単独添加(Znは必須)では長周期積層構造は形成されないが、長周期積層構造を形成する元素であるYとの複合添加では2.5原子%でも長周期積層構造が形成される(実施例2、5参照)。

また、Yb、Tb、Sm、Nd及びGdは、Mg—Zn—Yに添加する場合には、5.0原子%以下なら、長周期積層構造の形成を妨げない。また、La、Ce、Pr、Eu及びMmは、Mg—Zn—Yに添加する場合には、5.0原子%以下なら、長周期積層構造の形成を妨げない。

[0139] 比較例1の铸造材の結晶粒径は10～30 μ m程度であり、比較例2の铸造材の結晶粒径は30～100 μ m程度であり、実施例1の铸造材の結晶粒径は20～60 μ mであり、いずれも粒界に多量の晶出物が観察された。また、比較例2の铸造材の結晶組織では粒内に微細な析出物が存在していた。

[0140] (铸造材のビッカース硬度試験)

実施例1、比較例1及び比較例2それぞれの铸造材をビッカース硬度試験により評価した。比較例1の铸造材のビッカース硬度は75Hvであり、比較例2の铸造材のビッカース硬度は69Hvであり、実施例1の铸造材のビッカース硬度は79Hvであった。

[0141] (ECAE加工)

上記の実施例1及び比較例1、2それぞれの铸造材に400°CでECAE加工を施した。ECAE加工法は、試料に均一なひずみを導入するためにパス毎に試料長手方向を90度ずつ回転させる方法を用いて、パス回数を4回及び8回で行った。この際の加工速度は2mm/秒の一定である。

[0142] (ECAE加工材のビッカース硬度試験)

ECAE加工を施した試料をビッカース硬度試験により評価した。4回のECAE加工後の試料のビッカース硬度は、比較例1の試料が82Hv、比較例2の試料が76Hv、実施例1の試料が96Hvであり、ECAE加工前の铸造材と比較して10～20%の硬さの向上が見られた。8回のECAE加工をした試料では、4回のECAE加工をした試料とほとんど硬さに変化はなかった。

[0143] (ECAE加工材の結晶組織)

ECAE加工を施した試料の組織観察をSEM、XRDによって行った。比較例1、2

の加工材では粒界に存在していた晶出物が数 μ mオーダーに分断され、微細に均一分散しているのに対し、実施例1の加工材では晶出物は微細に分断されることなく、マトリックスと整合性を保ったまま剪断を受けているのが確認された。8回のECAE加工をした試料では、4回のECAE加工をした試料とほとんど組織に変化はなかった。

[0144] (ECAE加工材の引張試験)

ECAE加工を施した試料を引張試験により評価した。引張試験は、押出し方向に対して平行に初期ひずみ速度 5×10^{-4} ／秒の条件で行った。4回のECAE加工をした試料の引張特性については、比較例1、2の試料では200MPa以下の降伏応力と2~3%の伸びしか示さないのに対し、実施例1の試料では260MPaの降伏応力と15%の伸びを示した。これは、鋳造材の特性が0.2%耐力100MPa、伸び4%であるのを遥かに凌駕する特性であった。

[0145] 図12は、実施例1の試料に375°Cの温度でECAE加工を施した場合のECAEのパス回数と降伏強度(σ_y)、引張強さ(σ_{UTS})、伸び(%)の関係を示すグラフである。

図13は、実施例1の試料に400°Cの温度でECAE加工を施した場合のECAEのパス回数と降伏強度(σ_y)、引張強さ(σ_{UTS})、伸び(%)の関係を示すグラフである。

[0146] 図12及び図13からECAEのパス回数を多くして総歪量を多くしても、それに従ってマグネシウム合金の強度が増加するわけではないことが分かる。

[0147] (ECAE加工材の熱処理)

4回のECAE加工を施した試料を225°Cで等温保持し、保持時間と硬度変化の関係を調査した。実施例1の試料では、225°Cの熱処理を施すことで硬さがさらに向上し、引張試験による降伏応力は300MPaまで向上できることがわかった。

[0148] また、実施例1の鋳造材を375°CまでECAEの加工温度を下げる(即ち実施例1の鋳造材を400°Cではなく375°Cで4回のECAE加工を施す)と、実施例1のECAE加工材の降伏応力は300MPaと12%の伸びを示した。そして、このECAE加工を施した試料に225°Cの熱処理を施すことにより、引張試験による降伏応力は320MPaまで向上できることが確認された。

[0149] (実施例6の鋳造合金の押出し)

実施例6の鋳造合金は、長周期積層構造を持つ96原子%Mg—1原子%Zn—3原子%Yの3元系マグネシウム合金である。この鋳造合金を、温度が300°C、断面減少率が90%、押出し速度2.5mm／秒の条件で押出し加工した。この押出し後のマグネシウム合金は、室温において420MPaの引張降伏強度と2%の伸びを示した。

[0150] (実施例6～42及び比較例10～15の鋳造合金の押出し後の特性)

表1に示す組成を有するマグネシウム合金の鋳造材を作製し、その鋳造材に表1に示す押出し温度及び押出し比で押出し加工を行った。この押出し加工後の押出し材を、表1に示す試験温度で引張試験により0.2%耐力(降伏強度)、引張強さ、伸びを測定した。これらの測定結果を表1に示している。

[0151] [表1]

Mg-Zn-Y系押出合金機械的特性

	組成 (at.%)	押出温度 (°C)	押出比	試験温度 (°C)	0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)
実施例7	Mg-1Zn-2.5Y	350	10	常温	339	403	8
実施例6	Mg-1Zn-3Y	350	10	常温	335	408	8
実施例8	Mg-1Zn-3.5Y	350	10	常温	356	430	7.5
実施例9	Mg-1.5Zn-1.25Y	350	10	常温	340	364	9
実施例10	Mg-1.5Zn-2Y	400	10	常温	365	396	5
実施例11	Mg-2Zn-2Y	350	10	常温	389	423	5
実施例12	↓	400	10	常温	326	361	4
実施例13	Mg-2Zn-2Y-0.2Zr	350	10	常温	405	465	8.5
実施例14	↓	400	10	常温	425	471	8.5
実施例15	↓	400	2.5	常温	345	406	4.87
実施例16	↓	450	2.5	常温	356	406	6.5
実施例17	Mg-2Zn-2Y-2Al	350	10	常温	366	380	8.5
実施例18	Mg-2Zn-2Y-1.3Ca	350	10	常温	411	450	3
実施例19	Mg-2Zn-2Y-0.5Ag	350	10	常温	388	438	9
実施例20	Mg-2Zn-2Y-1Si	350	10	常温	396	433	6.5
実施例21	Mg-2Zn-3.5Y	350	10	常温	360	446	9.5
実施例22	Mg-2.5Zn-1.5Y	350	10	常温	343	361	7
実施例23	Mg-2.5Zn-2Y	350	10	常温	385	415	3.7
実施例24	↓	400	10	常温	345	369	6
実施例25	Mg-2.5Zn-3.5Y	450	10	常温	360	442	9
実施例26	Mg-2.5Zn-4Y	450	10	常温	370	450	6
実施例27	↓	450	10	200	286	385	18.1
実施例28	Mg-3Zn-3Y	450	10	常温	430	487	7.5
実施例29	↓	450	10	200	287	351	21.1
実施例30	Mg-3Zn-3.5Y	450	10	常温	440	492	6
実施例31	Mg-3.5Zn-3Y	350	10	常温	425	490	7.5
実施例32	Mg-3.5Zn-4.5Y	350	10	常温	404	491	3.5
実施例33	Mg-4.5Zn-3Y	450	10	常温	342	363	7.5
実施例34	Mg-1Zn-2Y	350	2.5	常温	273	325	0.5
実施例35	Mg-0.5Zn-2Y	350	10	常温	310	350	6
実施例36	↓	400	10	常温	270	300	2
実施例37	↓	400	10	常温	365	396	5
実施例38	Mg-1Zn-1Y	350	10	常温	360	390	2
実施例39	↓	↓	10	常温	373	384	4
実施例40	Mg-1Zn-1.5Y	350	10	常温	367	380	1.3
実施例41	Mg-1Zn-2Y	350	10	常温	375	420	4
実施例42	↓	400	10	常温	330	385	7
比較例10	Mg-2Zn-2Y	350	1	常温	80	104	1.5
比較例11	Mg-4Zn-1Y	400	10	常温	260	325	9.8
比較例12	Mg-1Zn-0.5Y	350	10	常温	320	340	0.5
比較例13	純Mg	350	10	常温		45	35
比較例14	Mg-1Zn	350	10	常温		67	50
比較例15	Mg-2Y	350	10	常温		210	15

[0152] 表1は、ZnとYの添加量が異なる種々のMg-Zn-Y合金鋳造材を、表に示す押出し温度と押し出し比で、押し出し速度2.5mm/秒で押し出し加工を行った後の室温にお

ける引張試験の結果を示している。

実施例30の組成を有するマグネシウム合金の鋳造材の結晶組織を図11に示す。

- [0153] 実施例17～20の測定結果から、第4元素を添加することにより3元系に比べて強度や伸びあるいは強度と伸びの両方を改善することができる事が分かる。
- [0154] 高強度高韌性マグネシウム合金の実用化の観点からすると、伸びが小さくても強度が高ければ実用に耐え得るし、また強度がやや低くても伸びが大きければ実用に耐え得るといえる。そこで、降伏強度(MPa)をSとし、伸び(%)をdとした場合、下記式(1)及び(2)を満たすマグネシウム合金であることが実用化の観点から好ましい。

$$S > -15d + 435 \cdots (1)$$

$$S \geq 325 \cdots (2)$$

- [0155] 表1の測定データから上記式(1)及び(2)を満たすMg-Zn-Y合金の組成範囲は図2に示すとおりである。

つまり、上記式(1)及び(2)を満たすMg-Zn-Y合金の組成範囲は、図2に示すK-L-C-D-E-F-G-H-Kの線で囲む範囲であって、G-H-K-L-C-D-E-Fの線上を含まない範囲である。

また、上記式(1)及び(2)を満たす好ましいMg-Zn-Y合金の組成範囲は、図2に示すI-J-C-D-E-F-G-H-Iの線で囲む範囲であって、G-H-I-J-C-D-E-Fの線上を含まない範囲である。

また、上記式(1)及び(2)を満たすより好ましいMg-Zn-Y合金の組成範囲は、図2に示すA-B-C-D-E-F-G-H-Aの線で囲む範囲であって、G-H-A-B-C-D-E-Fの線上を含まない範囲である。

- [0156] 尚、図2に示す点IはZnが1原子%、Yが0.75原子%であり、点KはZnが1原子%、Yが0.5原子%であり、点LはZnが5/3原子%、Yが0.5原子%であり、点JはZnが2原子%、Yが0.75原子%であり、点CはZnが5原子%、Yが3原子%であり、点DはZnが5原子%、Yが5原子%であり、点EはZnが2.5原子%、Yが5原子%であり、点FはZnが0.5原子%、Yが3.5原子%であり、点GはZnが0.5原子%、Yが2原子%であり、点HはZnが1原子%、Yが2原子%である。

[0157] (実施例43～62の鋳造合金の押出し後の特性)

表2に示す組成を有するMg-Zn-Y合金のインゴットを高周波溶解炉を用いてArガス雰囲気中で溶製し、そのインゴットを切削することによってチップ形状の鋳造材を作る。次いで、チップ材を銅製の缶に充填した後で150°Cで加熱真空脱ガスを行つて封止した。その後、缶に充填されたチップ材を缶ごと、表2に示す押出し温度及び押出し比で押出し加工を行つた。この押出し加工後の押出し材を、表2に示す試験温度で引張試験により0.2%耐力(降伏強度)、引張強さ、伸びを測定した。また、押出し材の硬さ(ビックカース硬度)についても測定した。これらの測定結果を表2に示している。

[0158] [表2]

Mg-Zn-Y合金チップ

	組成(原子%)			押出し温度(℃)	押出し比	試験温度(℃)	0.2%耐力(MPa)	引張強さ(MPa)	伸び(%)	硬さ(HV)
	Mg	Zn	Y							
実施例43	97.5	1	1.5	350	10	常温	450	483	1	113
実施例44	97.5	1	1.5	400	10	常温	390	420	6	108
実施例45	97	1	2	350	10	常温	442	464	5	105
実施例46	97	1	2	350	10	150℃	427	435	4.5	
実施例47	97	1	2	350	10	200℃	367	377	12	
実施例48	97	1	2	350	10	250℃	215	235	55	
実施例49	97	1	2	400	10	常温	400	406	10	112
実施例50	96.5	1	2.5	350	10	常温	373	401	13	105
実施例51	96.5	1	2.5	400	10	常温	371	394	14	105
実施例52	96	1	3	350	10	常温	400	424	6.5	115
実施例53	96	1	3	400	10	常温	375	417	8	113
実施例54	96	1	3	350	5	常温	440	452	0.5	122
実施例55	96	1	3	350	15	常温	362	408	4.5	113
実施例56	97.5	0.5	2	350	10	常温	332	355	10	
実施例57	97.5	0.5	2	400	10	常温	330	360	11	103
実施例58	96.5	1.5	2	350	10	常温	490	500	3	
実施例59	96.5	1.5	2	400	10	常温	445	455	7	112
実施例60	96	2	2	350	10	常温	497	500	4	114
実施例61	96	2	2	400	10	常温	433	450	9	103
実施例62	93	3.5	3.5	350	10	常温	513	539	2.3	103

[0159] 表2は、ZnとYの添加量が異なるMg-Zn-Y合金の鋳造材を切削することによって作製したチップ材を種々の押出し温度と押出し比で、押出し速度2.5mm/秒で押

出し固化した試料の室温における引張試験及び硬さ試験の結果を示している。

- [0160] 実施例46ー48の測定結果から、200°Cまでの高温強度が铸造塑性加工合金よりも高くなることが分かる。
- [0161] 尚、本発明は上述した実施の形態及び実施例に限定されるものではなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲内で種々変更して実施することが可能である。

図面の簡単な説明

- [0162] [図1]実施例1、比較例1及び比較例2それぞれの铸造材の結晶組織を示す写真である。
- [図2]実用化の観点から好ましいマグネシウム合金の組成範囲を示す図である。
- [図3]実施例2ー4それぞれの铸造材の結晶組織を示す写真である。
- [図4]実施例5及び6それぞれの铸造材の結晶組織を示す写真である。
- [図5]実施例7ー9それぞれの铸造材の結晶組織を示す写真である。
- [図6]比較例3ー9それぞれの铸造材の結晶組織を示す写真である。
- [図7]参考例の铸造材の結晶組織を示す写真である。
- [図8]本発明の実施の形態1によるマグネシウム合金の組成範囲を示す図である。
- [図9]本発明の実施の形態7によるマグネシウム合金の組成範囲を示す図である。
- [図10]実施例10の铸造材の結晶組織を示す写真である。
- [図11]実施例26の铸造材の結晶組織を示す写真である。
- [図12]実施例1の試料に375°Cの温度でECAE加工を施した場合のECAEのパス回数と降伏強度(σ_y)、引張強さ(σ_{UTS})、伸び(%)の関係を示すグラフである。
- [図13]実施例1の試料に400°Cの温度でECAE加工を施した場合のECAEのパス回数と降伏強度(σ_y)、引張強さ(σ_{UTS})、伸び(%)の関係を示すグラフである。

請求の範囲

- [1] Znをa原子%含有し、Yをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすことを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金。
- (1) $0.5 \leq a < 5.0$
(2) $0.5 < b < 5.0$
(3) $2/3a - 5/6 \leq b$
- [2] 請求項1において、前記高強度高韌性マグネシウム合金は、hcp構造マグネシウム相を有し、マグネシウム合金鑄造物に塑性加工を行った塑性加工物であることを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金。
- [3] Znをa原子%含有し、Yをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすマグネシウム合金鑄造物を作り、前記マグネシウム合金鑄造物に塑性加工を行った後の塑性加工物は、常温においてhcp構造マグネシウム相及び長周期積層構造相を有することを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金。
- (1) $0.5 \leq a < 5.0$
(2) $0.5 < b < 5.0$
(3) $2/3a - 5/6 \leq b$
- [4] Znをa原子%含有し、Yをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすマグネシウム合金鑄造物を作り、前記マグネシウム合金鑄造物に塑性加工を行って塑性加工物を作り、前記塑性加工物に熱処理を行った後の塑性加工物は、常温においてhcp構造マグネシウム相及び長周期積層構造相を有することを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金。
- (1) $0.5 \leq a < 5.0$
(2) $0.5 < b < 5.0$
(3) $2/3a - 5/6 \leq b$
- [5] 請求項2乃至4において、前記hcp構造マグネシウム相の平均粒径は $2 \mu m$ 以上であることを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金。
- [6] 請求項2乃至5のいずれか一項において、前記hcp構造マグネシウム相の転位密度に比べて前記長周期積層構造相の転位密度が少なくとも1桁小さいことを特徴と

する高強度高韌性マグネシウム合金。

- [7] 請求項3乃至6のいずれか一項において、前記長周期積層構造相の結晶粒の体積分率が5%以上である高強度高韌性マグネシウム合金。
- [8] 請求項2乃至7のいずれか一項において、前記塑性加工物はMgと希土類元素の化合物、MgとZnの化合物、Znと希土類元素の化合物及びMgとZnと希土類元素の化合物からなる析出物群から選択される少なくとも1種類の析出物を有していることを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金。
- [9] 請求項8において、前記少なくとも1種類の析出物の合計体積分率は0%超40%以下である高強度高韌性マグネシウム合金。
- [10] 請求項2乃至9のいずれか一項において、前記塑性加工は、圧延、押出し、ECAE、引抜加工、鍛造、プレス、転造、曲げ、FSW加工及びこれらの繰り返し加工のうち少なくとも一つを行うものである高強度高韌性マグネシウム合金。
- [11] 請求項2乃至10のいずれか一項において、前記塑性加工を行った際の総歪量は15以下である高強度高韌性マグネシウム合金。
- [12] 請求項2乃至10のいずれか一項において、前記塑性加工を行った際の総歪量は10以下である高強度高韌性マグネシウム合金。
- [13] 請求項1乃至12のいずれか一項において、前記MgにYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金。
 - (4) $0 \leq c \leq 3.0$
 - (5) $0.2 \leq b + c \leq 6.0$
- [14] 請求項1乃至12のいずれか一項において、前記MgにLa、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすこと、又は(5)及び(6)を満たすことを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金。
 - (4) $0 \leq c < 2.0$
 - (5) $0.2 \leq b + c \leq 6.0$
 - (6) $c / b \leq 1.5$

[15] 請求項1乃至12のいずれか一項において、前記MgにYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、La、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でd原子%含有し、c及びdは下記式(4)～(6)を満たすこと、又は(6)及び(7)を満たすことを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金。

$$(4) 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) 0 \leq d < 2.0$$

$$(6) 0.2 \leq b + c + d \leq 6.0$$

$$(7) d/b \leq 1.5$$

[16] Znをa原子%含有し、Yをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすことを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金。

$$(1) 0.25 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) 0.5 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) 0.5a \leq b$$

[17] 請求項16において、前記高強度高韌性マグネシウム合金は、hcp構造マグネシウム相を有し、マグネシウム合金鑄造物を切削した後に塑性加工を行った塑性加工物であることを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金。

[18] Znをa原子%含有し、Yをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすマグネシウム合金鑄造物を作り、前記マグネシウム合金鑄造物を切削することによってチップ形状の鑄造物を作り、前記鑄造物を塑性加工により固化した塑性加工物は、常温においてhcp構造マグネシウム相及び長周期積層構造相を有することを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金。

$$(1) 0.25 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) 0.5 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) 0.5a \leq b$$

[19] Znをa原子%含有し、Yをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすマグネシウム合金鑄造物を作り、前記マグネシウム合金鑄造物を切削することによってチップ形状の鑄造物を作り、前記鑄造物を塑性加工により固化し

た塑性加工物を作り、前記塑性加工物に熱処理を行った後の塑性加工物は、常温においてhcp構造マグネシウム相及び長周期積層構造相を有することを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金。

- (1) $0.25 \leq a \leq 5.0$
- (2) $0.5 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a \leq b$

- [20] 請求項17乃至19において、前記hcp構造マグネシウム相の平均粒径は $0.1 \mu m$ 以上であることを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金。
- [21] 請求項17乃至20のいずれか一項において、前記hcp構造マグネシウム相の転位密度に比べて前記長周期積層構造相の転位密度が少なくとも1桁小さいことを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金。
- [22] 請求項18乃至21のいずれか一項において、前記長周期積層構造相の結晶粒の体積分率が5%以上である高強度高韌性マグネシウム合金。
- [23] 請求項17乃至22のいずれか一項において、前記塑性加工物はMgと希土類元素の化合物、MgとZnの化合物、Znと希土類元素の化合物及びMgとZnと希土類元素の化合物からなる析出物群から選択される少なくとも1種類の析出物を有していることを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金。
- [24] 請求項23において、前記少なくとも1種類の析出物の合計体積分率は0%超40%以下である高強度高韌性マグネシウム合金。
- [25] 請求項17乃至24のいずれか一項において、前記塑性加工は、圧延、押し出し、EC AE、引抜加工、鍛造、プレス、転造、曲げ、FSW加工及びこれらの繰り返し加工のうち少なくとも一つを行うものである高強度高韌性マグネシウム合金。
- [26] 請求項17乃至25のいずれか一項において、前記塑性加工を行った際の総歪量は15以下である高強度高韌性マグネシウム合金。
- [27] 請求項17乃至25のいずれか一項において、前記塑性加工を行った際の総歪量は10以下である高強度高韌性マグネシウム合金。
- [28] 請求項16乃至27のいずれか一項において、前記MgにYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)

及び(5)を満たすことを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金。

$$(4) 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) 0.1 \leq b+c \leq 6.0$$

[29] 請求項16乃至27のいずれか一項において、前記MgにLa、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金。

$$(4) 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) 0.1 \leq b+c \leq 6.0$$

[30] 請求項16乃至27のいずれか一項において、前記MgにYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、La、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でd原子%含有し、c及びdは下記式(4)～(6)を満たすことを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金。

$$(4) 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) 0 \leq d \leq 3.0$$

$$(6) 0.1 \leq b+c+d \leq 6.0$$

[31] 請求項1乃至30のいずれか一項において、前記MgにAl、Th、Ca、Si、Mn、Zr、Ti、Hf、Nb、Ag、Sr、Sc、B、C、Sn、Au、Ba、Ge、Bi、Ga、In、Ir、Li、Pd、Sb及びVからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0原子%超2.5原子%以下含有する高強度高韌性マグネシウム合金。

[32] Znをa原子%含有し、Yをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすマグネシウム合金鋳造物を作る工程と、

前記マグネシウム合金鋳造物に塑性加工を行うことにより塑性加工物を作る工程と、

を具備することを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法。

$$(1) 0.5 \leq a < 5.0$$

$$(2) 0.5 < b < 5.0$$

$$(3) 2/3a - 5/6 \leq b$$

[33] 請求項32において、前記マグネシウム合金鋳造物はhcp構造マグネシウム相及び長周期積層構造相を有することを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法。

[34] 請求項32又は33において、前記MgにYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法。

$$(4) 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) 0.2 \leq b+c \leq 6.0$$

[35] 請求項32又は33において、前記MgにLa、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすこと、又は(5)及び(6)を満たすことを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金。

$$(4) 0 \leq c < 2.0$$

$$(5) 0.2 \leq b+c \leq 6.0$$

$$(6) c/b \leq 1.5$$

[36] 請求項32又は33において、前記MgにYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、La、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でd原子%含有し、c及びdは下記式(4)～(6)を満たすこと、又は(6)及び(7)を満たすことを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法。

$$(4) 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) 0 \leq d < 2.0$$

$$(6) 0.2 \leq b+c+d \leq 6.0$$

$$(7) d/b \leq 1.5$$

[37] Znをa原子%含有し、Yをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすマグネシウム合金鋳造物を作る工程と、
前記マグネシウム合金を切削することによってチップ形状の切削物を作る工程と、
前記切削物に塑性加工による固化を行うことにより塑性加工物を作る工程と、

を具備することを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法。

(1) $0.25 \leq a \leq 5.0$

(2) $0.5 \leq b \leq 5.0$

(3) $0.5a \leq b$

[38] 請求項37において、前記マグネシウム合金鋳造物はhcp構造マグネシウム相及び長周期積層構造相を有することを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法。

[39] 請求項37又は38において、前記MgにYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法。

(4) $0 \leq c \leq 3.0$

(5) $0.1 \leq b + c \leq 6.0$

[40] 請求項37又は38において、前記MgにLa、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法。

(4) $0 \leq c \leq 3.0$

(5) $0.1 \leq b + c \leq 6.0$

[41] 請求項37又は38において、前記MgにYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、La、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でd原子%含有し、c及びdは下記式(4)～(6)を満たすことを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法。

(4) $0 \leq c \leq 3.0$

(5) $0 \leq d \leq 3.0$

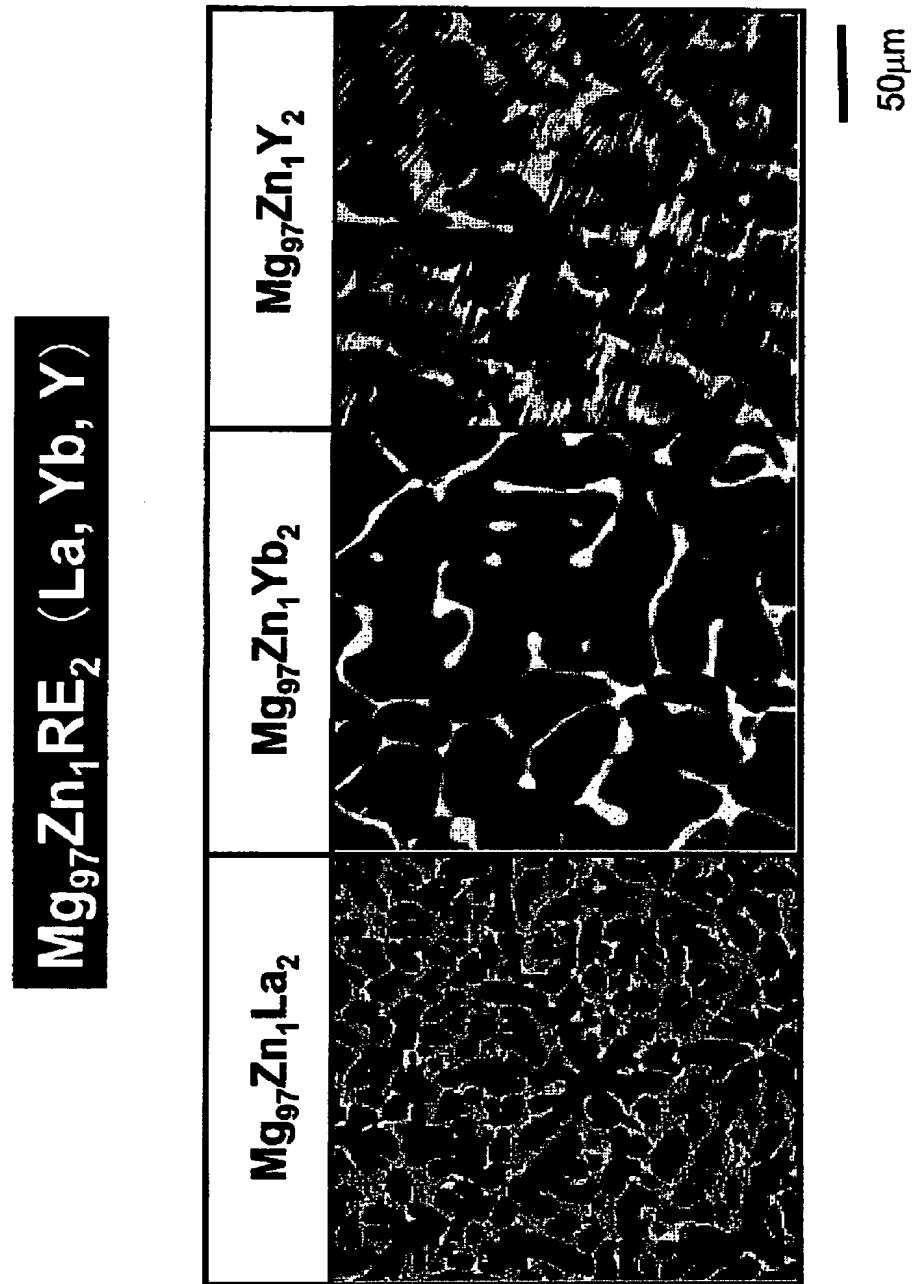
(6) $0.1 \leq b + c + d \leq 6.0$

[42] 請求項32乃至41のいずれか一項において、前記MgにAl、Th、Ca、Si、Mn、Zr、Ti、Hf、Nb、Ag、Sr、Sc、B、C、Sn、Au、Ba、Ge、Bi、Ga、In、Ir、Li、Pd、Sb及びVからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0原子%超2.5原子

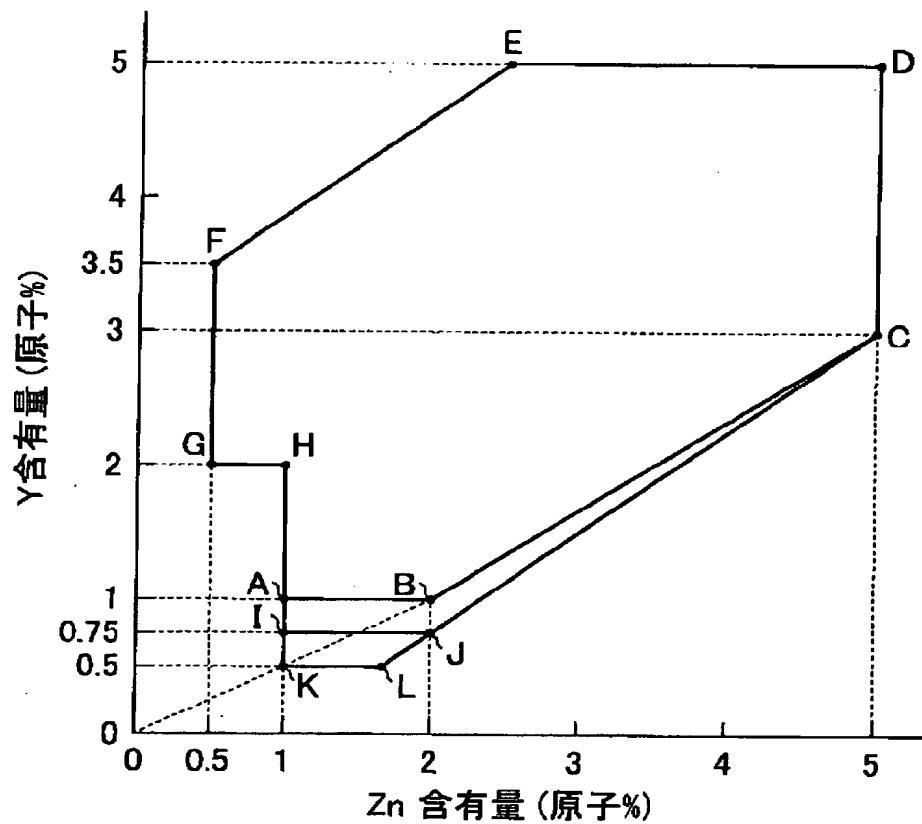
%以下含有することを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法。

- [43] 請求項32乃至42のいずれか一項において、前記塑性加工は、圧延、押し出し、EC AE、引抜加工、鍛造、プレス、転造、曲げ、FSW加工及びこれらの繰り返し加工のうち少なくとも一つを行うものである高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法。
- [44] 請求項32乃至43のいずれか一項において、前記塑性加工を行う際の総歪量は1.5以下である高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法。
- [45] 請求項32乃至43のいずれか一項において、前記塑性加工を行う際の総歪量は1.0以下である高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法。
- [46] 請求項32乃至45のいずれか一項において、前記塑性加工物を作る工程の後に、前記塑性加工物に熱処理を行う工程をさらに具備する高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法。
- [47] 請求項46において、前記熱処理の条件は、200°C以上500°C未満で10分以上2.4時間未満であることを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法。
- [48] 請求項32乃至47のいずれか一項において、前記塑性加工を行った後のマグネシウム合金におけるhcp構造マグネシウム相の転移密度は長周期積層構造相の転位密度に比べて1桁以上大きいことを特徴とする高強度高韌性マグネシウム合金の製造方法。

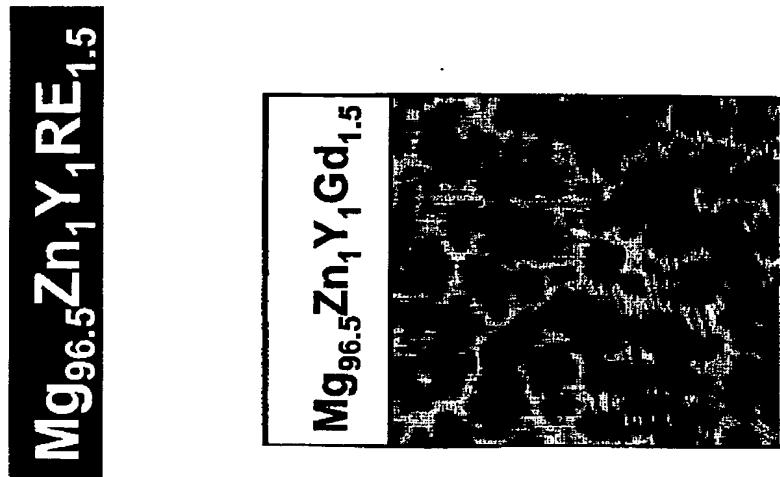
[図1]



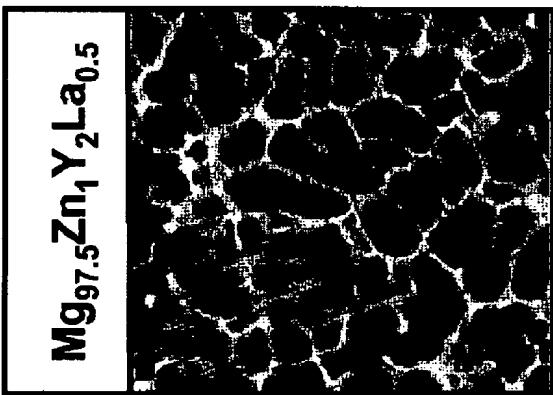
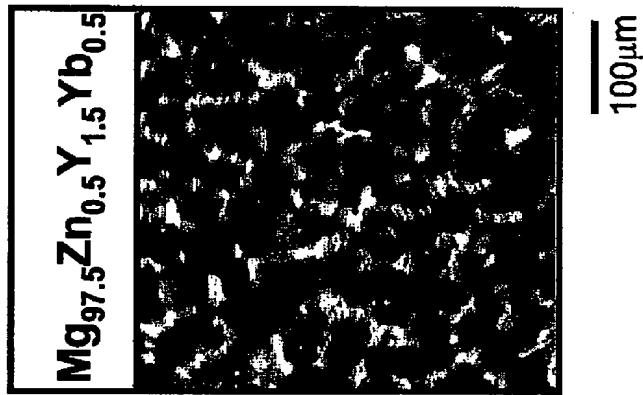
[図2]



[図3]

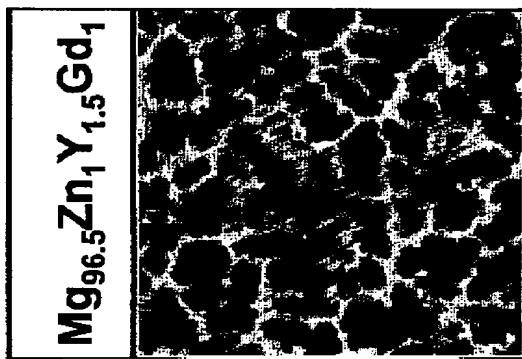


[図4]

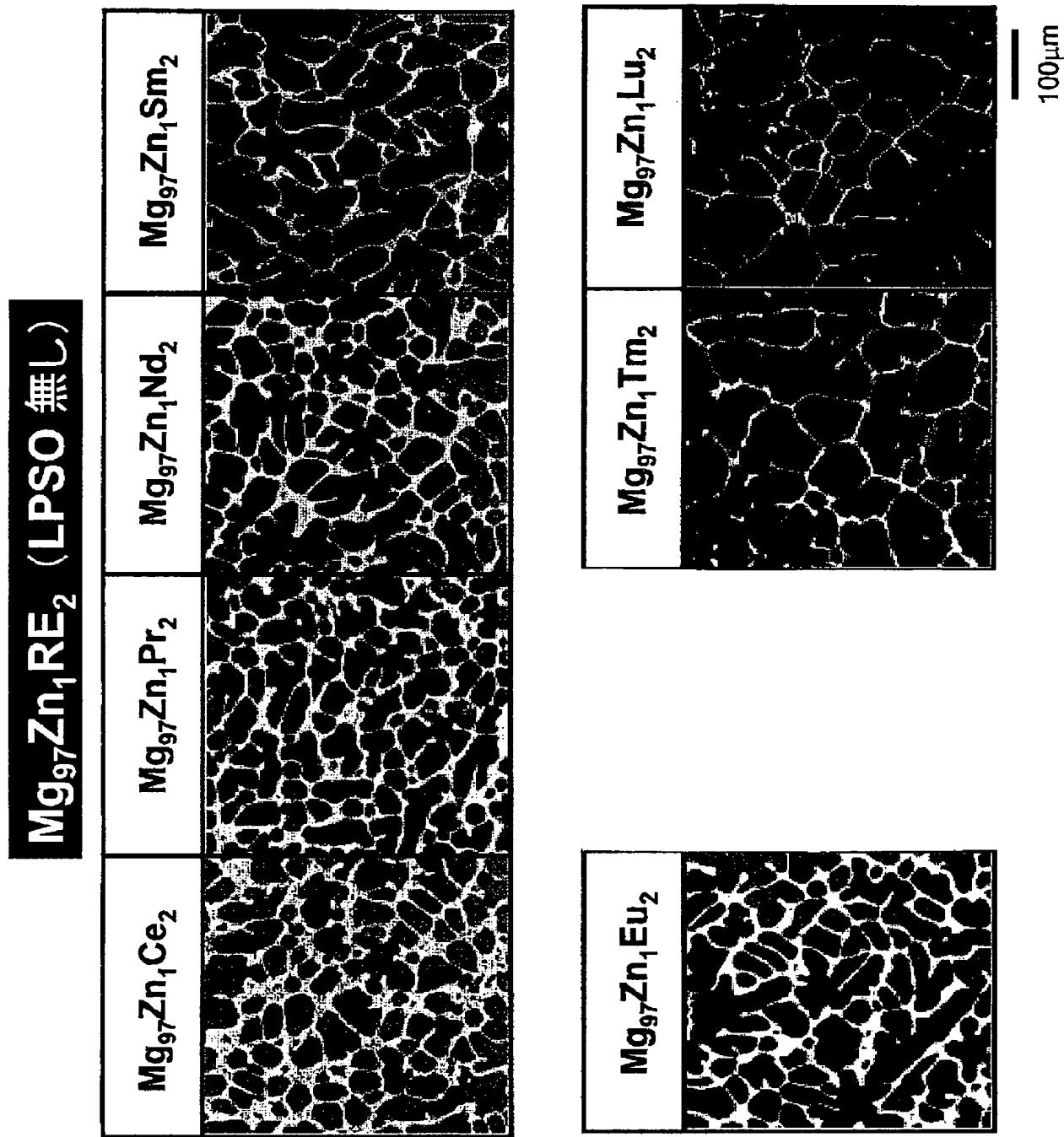
Mg-Zn-Y-RE (La, Yb)

[図5]

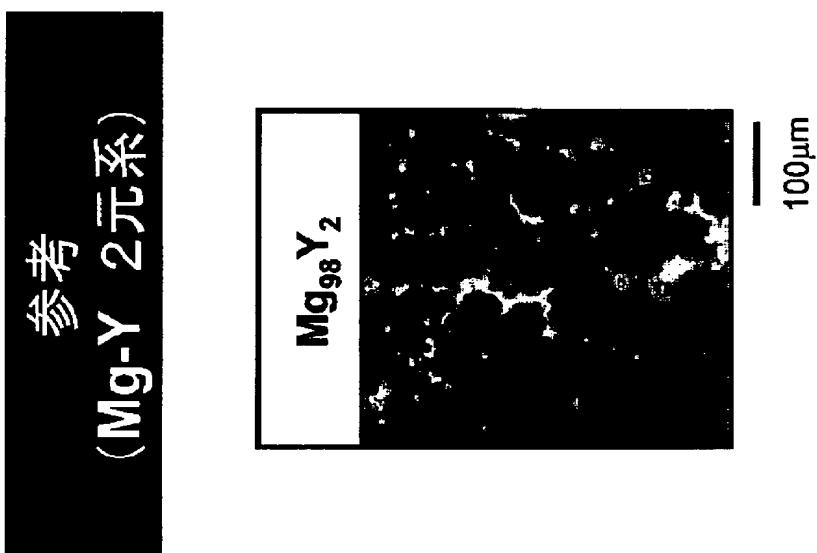
Mg_{96.5}Zn₁Y_{1.5}RE₁



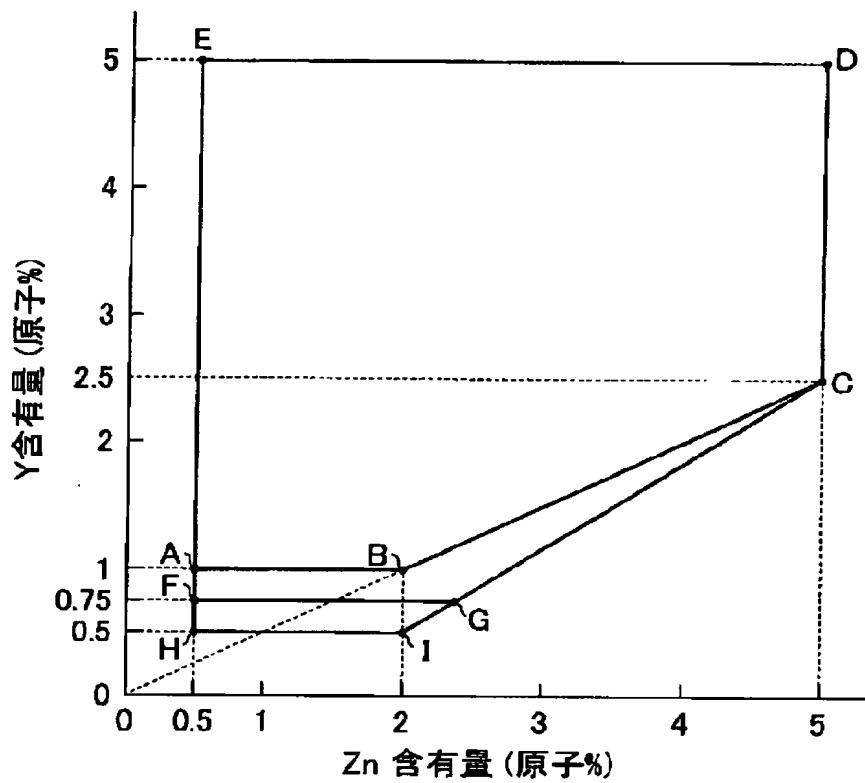
[図6]



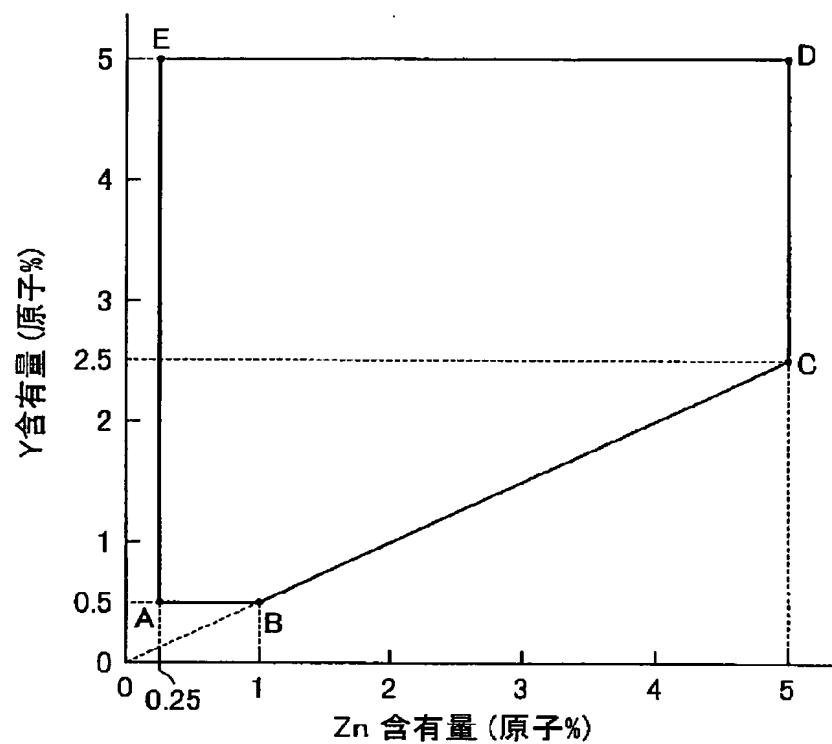
[図7]



[図8]



[図9]



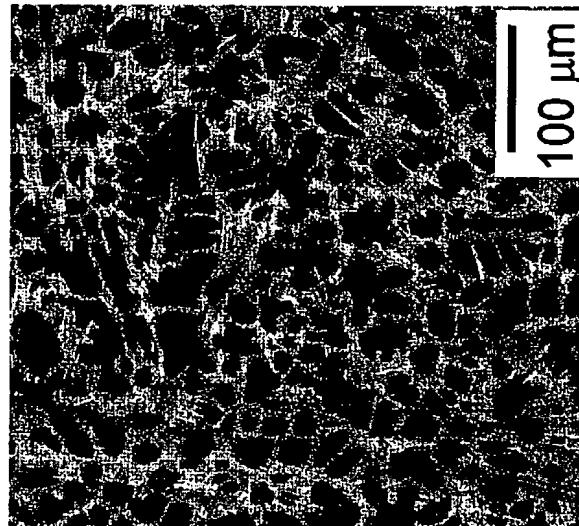
[図10]

$Mg_{96}Zn_1Y_3$ as-cast

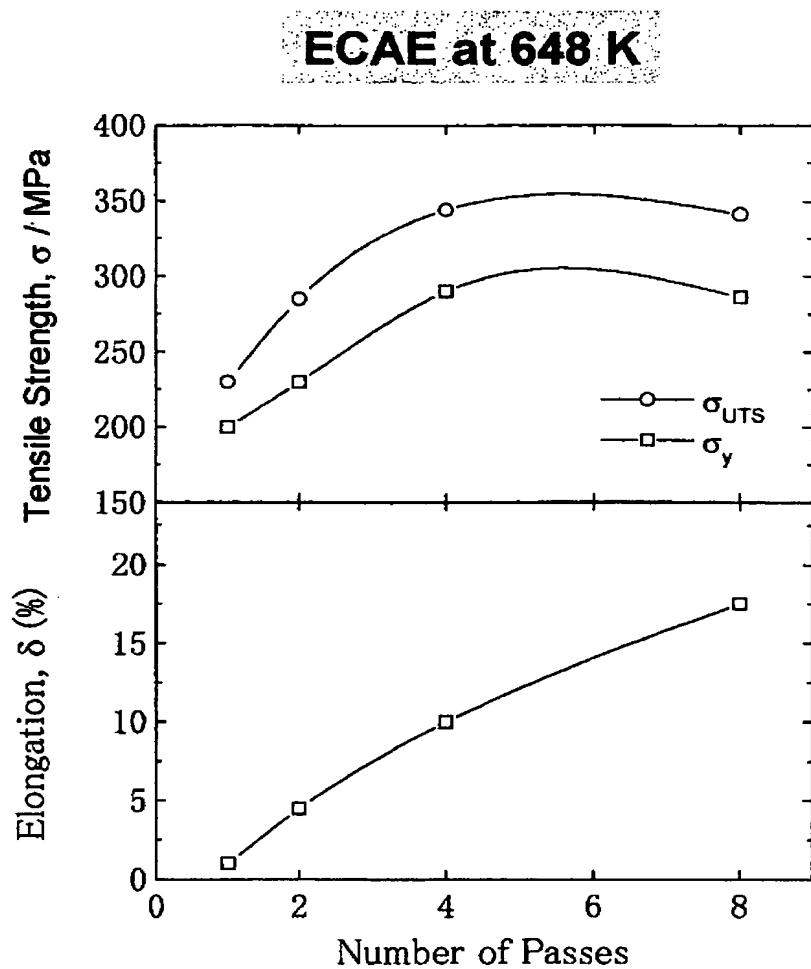


[図11]

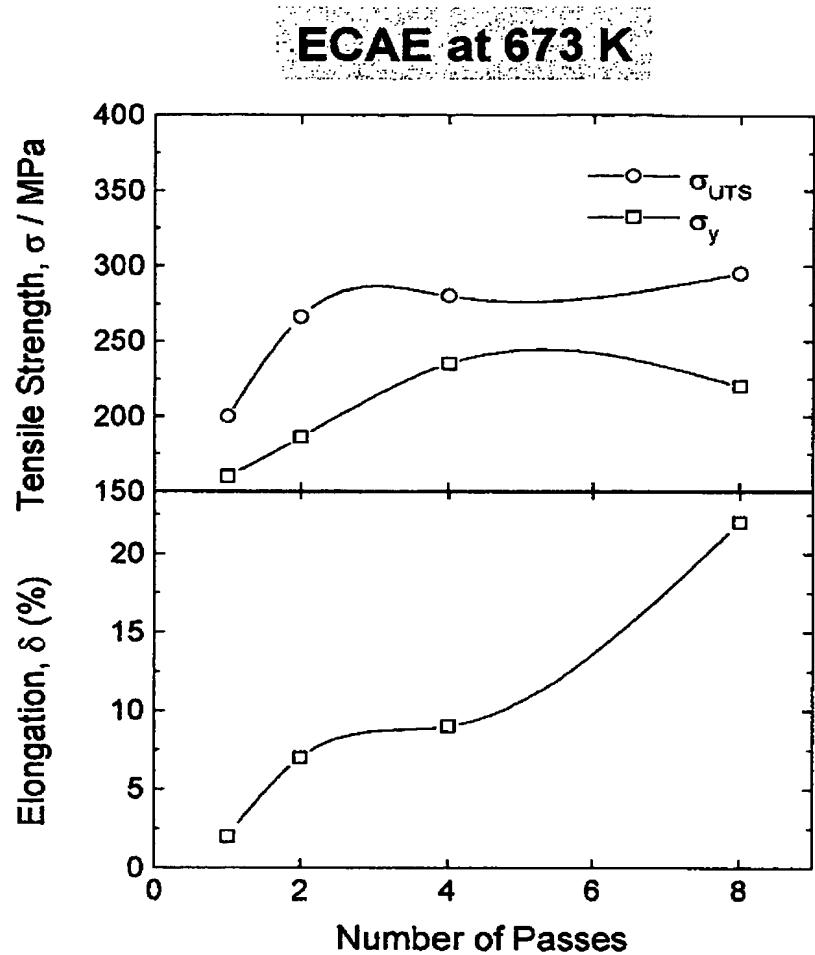
$Mg_{93.5}Zn_3Y_{3.5}$ as-cast



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017616

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C22C23/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C22C23/00-23/06Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/66696 A1 (Yoshito KAWAMURA), 29 August, 2002 (29.08.02), Claims; pages 6, 7 & JP 2002-566397 A & AU 2001-297932 A1	1-48
X	JP 2002-309332 A (YONSEI UNIVERSITY), 23 October, 2002 (23.10.02), Claims; table 1 & US 2003-29526 A1 & KR 2002-78936 A & WO 2002-83964 A1	1-48
A	JP 2002-256370 A (Japan Science and Technology Corp.), 11 September, 2002 (11.09.02), Claims; column 3, lines 43 to 49 (Family: none)	1-48

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 February, 2005 (21.02.05)Date of mailing of the international search report
08 March, 2005 (08.03.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017616

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-96549 A (Kenji AZUMA), 03 April, 2003 (03.04.03), Claims (Family: none)	1-48

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1' C22C23/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1' C22C23/00-23/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 02/66696 A1(河村能人) 2002.08.29 特許請求の範囲、第6, 7 頁&JP 2002-566397 A&AU 2001-297932 A1	1-48
X	JP 2002-309332 A(ヨンセイ ユニバーシティ) 2002.10.23 特許請求の範囲 表1&US 2003-29526 A1&KR 2002-78936 A&WO 2002-83964 A1	1-48
A	JP 2002-256370 A(科学技術振興事業団) 2002.09.11 特許請求の範囲 第3欄第43-49行(ファミリーなし)	1-48
A	JP 2003-96549 A(東健司) 2003.04.03 特許請求の範囲 (ファミリー なし)	1-48

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願
- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 21. 02. 2005	国際調査報告の発送日 08.3.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 小川 武 電話番号 03-3581-1101 内線 3435 4K 9270